

Theoretische Untersuchungen von Modellkomplexen zu Kohlenstoffmonoxid Dehydrogenasen

Inaugural-Dissertation

zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt
von Diplom-Chemiker
Tobias Graf
aus Zweibrücken

2007

Kurzfassung

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung theoretischer Modelle, die eine schnelle und zuverlässige Aussage über die Geometrieparameter und relativen Energien der aktiven Zentren zweier Enzyme in Bakterien und Archaea, der Nickel-Eisen und der Molybdän-Kupfer abhängigen Kohlenstoffmonoxid Dehydrogenase, erlauben.

Diese Theoretischen Modelle stützen sich auf publizierte experimentelle Daten, insbesondere Röntgenstrukturen. Folgende Modelle wurden etabliert:

- a) Ein dinukleares Modell, in dem ein Eisen- und ein Nickelatom durch ein Cyclopropanderivat, das als Ersatz für die strukturelle Fixierung durch einen Eisen-Schwefel-Clusters dient, koordiniert sind. Obgleich dieses einfachste denkbare Modell sehr stark vereinfachend ist, erlaubt es Energie- und Geometrieparameter für verschiedenste Strukturvarianten, die für den Katalysezyklus relevant sein könnten, in einer relativ kurzen Zeit zu berechnen. Dadurch kann das Modell zur Evaluierung der geeignetsten Variante dienen, die an einem komplizierteren System untersucht werden kann.
- b) Ein polynukleares Modell wurde untersucht, das aus einer kubischen Eisen-Schwefel-Struktur mit einem Imidazolliganden besteht, der den Histidinrest des Proteins modelliert. Dieses Modell wurde aus den experimentellen Strukturen des aktiven C-Clusters in seiner reduzierten Form abgeleitet. Die Modellcluster wurden zum Vergleich des $[\text{NiFe}_4\text{S}_4]$ und des $[\text{NiFe}_4\text{S}_5]$ C-Clusters des aktiven Zentrums der CODH berechnet. Hierbei wurden verschiedene Oxidationszustände (vollständig oxidiert, einfach und doppelt reduziert) betrachtet und verschiedene zusätzliche Liganden, wie H_2O , CO und H^- berücksichtigt, jedoch ergab keine Geometrie eine konsistente Übereinstimmung mit den Geometrieparametern, die durch die Röntgenstrukturanalyse erhalten wurden. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die aus den

Röntgenstrukturanalysen berechneten Geometrien schon von Präparation zu Präparation stark abweichend sind. Verschiedene stationäre Punkte des Katalysezyklus der CO-Oxidation wurden ebenfalls betrachtet. Dabei ergab die vollständig oxidierte Form des $[\text{NiFe}_4\text{S}_4]$ Modells im Gegensatz zu denen des $[\text{NiFe}_4\text{S}_5]$ Modells akzeptable Strukturen, sowie ein sinnvolles Energieprofil. Zusätzlich wurden mechanistische Varianten, wie die alternative Koordination des CO an das Eisenatom und des H_2O an das Nickelatom betrachtet. Eine Hydridspezies, die als eine mögliche Alternative vorgeschlagen wurde, scheint energetisch möglich zu sein. Für den eigentlich vorgeschlagenen Reaktionszyklus berechnete, einfach und doppelt reduzierte Spezies, weisen dagegen kein sinnvolles Energieprofil auf.

- c) Ein dinuklearer Molybdän-Kupfer-Komplex $[(\text{Me}_2\text{C}_2\text{S}_2)\text{Mo}(\text{O})_2\text{-S-CuSMe}]^{2-}$, sowie seine protonierte Oxo-Hydroxo-Form, wurden berechnet, um einen Einblick in die bei der Molybdän und Kupfer abhängigen CODH beteiligten Reaktionsschritte zu gewinnen. Nur der Bisoxo-, nicht aber der Hydroxo-Oxo-Komplex, ermöglicht eine exotherme CO-Oxidation. Ein Thiocarbamatkomplex, der als Reaktionsprodukt des Enzyms mit dem Inhibitor *n*-Butylisonitril beschrieben wurde, ist thermodynamisch verifizierbar. Für die Bildung eines analogen Thiocarbonatkomplexes bei der CO-Oxidation dagegen konnte keine signifikante, thermodynamische Triebkraft gefunden werden. In die Proteinstruktur des Enzyms eingebettet sollte diese Spezies weiter destabilisiert werden, da der Abstand der Metallzentren für das freie Modell bei dessen Bildung deutlich vergrößert wird.

Summary

Aim of this thesis was to establish theoretical models, which allow rapid and reliable computations of energetic and geometric parameters of the catalytic centre of two key enzymes of bacteria and archaea, the nickel iron and the molybdenum copper dependent carbon monoxide dehydrogenase (CODH). These theoretical models were to rely on published experimental data, including crystallographic data.

The following models were investigated:

- a) A dinuclear model, in which an iron and a nickel atom are structurally fixed by a cyclopropane rather than an iron sulfur cluster. Although this apparently most simplistic model is very simplifying, it allows to calculate energetic and geometric parameters from many hypothetical geometries in a short time frame. Thus, this model might be used to select the most suitable geometries for a subsequent study of a more complex theoretical model.
- b) A polynuclear model is characterized by a cubic structure and an imidazole ligand, substituting the histidine residue of the core protein. This model was derived from experimental structures published for the catalytically active C cluster in its reduced state. Although calculation time per variable is comparatively high, the parameters obtained more reliably resemble data derived from investigations of the isolated enzymes or the crystallized enzyme, and as reported in the literature. These small model clusters were computed for comparison between CODH $[\text{NiFe}_4\text{S}_4]$ and $[\text{NiFe}_4\text{S}_5]$ C cluster active sites. Various oxidation states (fully oxidized, singly and doubly reduced) and additional ligands, such as H_2O , CO and H^- were considered, but no computed geometry gave a consistently good agreement with geometrical parameters determined experimentally by single crystal X-ray diffraction. The experimental data from different studies, however, is considerably diverse.

Stationary points of the proposed catalytic cycle for CO oxidation were also computed. In the oxidized form, the $[\text{NiFe}_4\text{S}_4]$ models gave reasonable structures as well as a reasonable energy profile – in contrast to the $[\text{NiFe}_4\text{S}_5]$ models. Mechanistic alternatives were also considered, e.g. reversed roles of metals, i.e. CO binding by Fe and H_2O binding by Ni. A hydride bridged species, which was proposed as possible intermediate, seems to be energetically possible. For the originally proposed pathway singly and doubly reduced species were also computed but do not result in a smooth energy profile in contrast to the fully oxidized forms.

- c) A dinuclear molybdenum copper complex $[(\text{Me}_2\text{C}_2\text{S}_2)\text{Mo}(\text{O})_2\text{-S-CuSMe}]^{2-}$ or its oxo protonated form was investigated to gain insights into the reaction steps involved in substrate oxidation of a Mo/Cu dependent CO dehydrogenase. Only the bisoxo but not the hydroxo oxo complex was found to oxidize CO exothermically. A thiocarbamate complex structurally characterized as the reaction product of the enzyme with the inhibitor *n*-butylisonitrile can be verified thermodynamically. For the formation of the analogous thiocarbonate complex from CO oxidation, however, no significant thermodynamic driving force could be found. In the protein matrix of the enzyme this species should be further destabilized as it requires the metal centers to considerably move apart from each other.

Theoretische Untersuchungen von Modellkomplexen zu Kohlenstoffmonoxid Dehydrogenasen

Gutachter: Prof. Dr. Roland Krämer
PD Dr. Katja Heinze

Tag der mündlichen Prüfung: 02.11.2007

Die Modellrechnungen zu der vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Januar 2004 bis August 2007 am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg durchgeführt.

Herrn DR. MATTHIAS HOFMANN, unter dessen Anleitung diese Arbeit angefertigt wurde, danke ich sehr herzlich für zahlreiche Anregungen und Diskussionen. Dank auch für sein stetes Interesse an meiner Arbeit und die materielle Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
1.1	Kohlenstoffmonoxid: Vorkommen und pleiotrope Wirkung	1
1.2	Funktionsweise der Kohlenstoffmonoxid Dehydrogenasen	5
1.3	Nickel-Eisen abhängige CODH	7
1.4	Molybdän-Kupfer abhängige CODH.....	11
2	ZIELSETZUNG.....	13
3	METHODEN	15
3.1	Angewandte Methoden der Dichtefunktionaltheorie	15
4	NI-FE-CODH	21
4.1	Beschreibung der betrachteten Modelle	21
4.2	Ergebnisse und Diskussion des dinuklearen Modells	23
4.2.1	<i>Diskussion der optimierten Geometrien</i>	<i>23</i>
4.2.2	<i>Diskussion der Energieprofile.....</i>	<i>52</i>
4.3	Ergebnisse und Diskussion des polynuklearen Modells.....	61
4.4	Vergleich beider Modelle	83
5	MO-CU-CODH.....	85
5.1	Beschreibung der betrachteten Modelle	85
5.2	Ergebnisse und Diskussion	85

6	ZUSAMMENFASSUNG	93
6.1	Ni-Fe-CODH.....	93
6.2	Mo-Cu-CODH	95
7	LITERATURVERZEICHNIS	97

Anhang		103
---------------	--	------------

Publikationen und Posterpräsentationen

Berechnete Energien

Dank

Erklärungen gemäß § 8 (3) b) und c) der Promotionsordnung

Abbildungs- und Schemataverzeichnis

1.3.1	C-Cluster Zusammensetzung in den Kristallstrukturen CODH _{Ch} von Dobbek und in CODH _{Mt} und CODH _{Rr} von Darnault, Drennan und Doukov.	7
1.3.2	Von Feng et al. postulierter Mechanismus der CO-Oxidation am C-Cluster der Ni/Fe-abhängigen CODH.	9
1.4.1	Vorgeschlagener Katalysezyklus für die Mo/Cu-abhängige CODH.	12
3.1.1	Der H ₁₆ O ₈ und der H ₁₇ O ₈ ⁺ Cluster für die Modellierung der Deprotonierungsschritte.	18
4.1.1	Dinuklearer Modellkomplex für das aktive Zentrum der Ni/Fe-abhängigen CODH im Vergleich mit der Röntgenstruktur von Doukov et al.	21
4.1.2	Polynuklearer Modellkomplex für das aktive Zentrum der Ni/Fe-abhängigen CODH im Vergleich mit der Röntgenstruktur von Dobbek et al.	22
4.2.1.1	Mechanistische Schritte des dinuklearen Modells von a bis g	23
4.2.1.2	Optimierte Eduktstrukturen des dinuklearen Komplexes a für verschiedene Gesamtladungen (<i>hochgestellt</i>) und Multiplizitäten (<i>Indices</i>).	24
4.2.1.3	Optimierte Wasseraddukt-Strukturen des dinuklearen Komplexes b für verschiedene Gesamtladungen und Multiplizitäten.	27
4.2.1.4	Optimierte Wassercarbonyladduktstrukturen des dinuklearen Komplexes bCO für verschiedene Gesamtladungen und Multiplizitäten.	30
4.2.1.5	Optimierte Hydroxoadduktstrukturen c des dinuklearen Komplexes für verschiedene Gesamtladungen und Multiplizitäten.	32
4.2.1.6	Optimierte Hydroxo-Carbonyl-Adduktstrukturen d des dinuklearen Komplexes für verschiedene Gesamtladungen und Multiplizitäten.	34
4.2.1.7	Optimierte COOH-Adduktstrukturen e des dinuklearen Komplexes für verschiedene Gesamtladungen und Multiplizitäten.	36

4.2.1.8	Optimierte alternative COOH-Adduktstrukturen eb des dinuklearen Komplexes für verschiedene Gesamtladungen und Multiplizitäten.	38
4.2.1.9	Optimierte CO ₂ -Adduktstrukturen des dinuklearen Komplexes f für verschieden Gesamtladungen und Multiplizitäten.	40
4.2.1.10	Optimierte CO ₂ -Adduktstrukturen des dinuklearen Komplexes fh mit verbrückendem Hydrid für verschiedene Gesamtladungen und Multiplizitäten.	42
4.2.1.11	Optimierte Strukturen des dinuklearen Produktkomplexes g für verschiedene Gesamtladungen und Multiplizitäten.	45
4.2.1.12	Optimierte Strukturen des dinuklearen Produktkomplexes gh mit verbrückendem Hydrid für verschiedene Gesamtladungen und Multiplizitäten.	47
4.2.1.13	Optimierte Strukturen des dinuklearen Modells in den jeweiligen Reaktionspfaden für verschiedene Multiplizitäten.	50
4.2.2.1	Energieprofile (ΔG) für die CO-Oxidation des vollständig oxidierten (ox) dinuklearen C-Cluster Modells für a) B3LYP/SDDp//BP86/LanI2D ζ + Gibbs + COSMO, b) B3LYP/SDD//BP86/LanI2D ζ + Gibbs und c)BP86/LanI2D ζ + Gibbs.	53
4.2.2.2	Energieprofile (ΔG) für die CO-Oxidation des einfach reduzierten (red1) dinuklearen C-Cluster Modells für a) B3LYP/SDDp//BP86/LanI2D ζ + Gibbs + COSMO, b) B3LYP/SDD//BP86/LanI2D ζ + Gibbs und c) BP86/LanI2D ζ + Gibbs.	56
4.2.2.3	Energieprofile (ΔG) für die CO-Oxidation des doppelt reduzierten (red2) dinuklearen C-Cluster Modells für a) B3LYP/SDDp//BP86/LanI2D ζ + Gibbs + COSMO, b) B3LYP/SDD//BP86/LanI2D ζ + Gibbs und c) BP86/LanI2D ζ + Gibbs.	59

4.3.1	Experimentelle [NiFe ₄ S ₅] C-Cluster Geometrien expl im Vergleich zu den berechneten Modellen mit (A_s) und ohne (B_s) einem Wassermolekül für verschiedenen Gesamtladungen.	62
4.3.2	C-Cluster Strukturen von verschiedenen CODH Proteinstrukturen (explII , explIII , explIV) im Vergleich mit den berechneten [Fe ₄ NiS ₄]-Modellclustern mit (A) oder ohne zusätzliche Liganden (B2 : CO, Ba : H ₂ O) und für verschiedene Gesamtladungen.	65
4.3.3	Mechanistische Schritte von A bis G (Indices „S“ und „X“ zeigen die An- oder Abwesenheit des μ-S ²⁻ -Liganden zwischen Nickel- und Eisenatom an.)	68
4.3.4	Berechnete Intermediate für die CO-Oxidation durch das [Fe ₄ NiS ₅] C-Cluster Modell A_x⁺ .	69
4.3.5	Berechnete Intermediate für die CO-Oxidation durch das [Fe ₄ NiS ₅] -Cluster Modell A_s⁻ .	70
4.3.6	Energieprofil (ΔH (leere Symbole) und ΔG (ausgefüllte Symbole) in kcal mol ⁻¹) für die CO-Oxidation durch [Fe ₄ NiS ₄] (Quadrate) und [Fe ₄ NiS ₅] (Dreiecke) C-Cluster Modelle.	75
4.3.7	Für die mechanistischen Alternativen relevante optimierte Geometrien der [Fe ₄ NiS ₄] C-Cluster Modelle.	76
4.3.8	Optimierte Geometrien der [Fe ₄ NiS ₄] C-Cluster Modelle für die CO-Oxidation entlang des einfach reduzierten Pfades (Red1).	80
4.3.9	Optimierte Geometrien der [Fe ₄ NiS ₄] C-Cluster Modelle für die CO-Oxidation entlang des zweifach reduzierten Pfades (Red2).	81
4.3.10	Energieprofile (ΔG) für die CO-Oxidation des vollständig oxidierten (Ox), einfach (Red1) und zweifach reduzierten (Red2) [Fe ₄ NiS ₄] C-Cluster Modells.	82
5.1.1	Verwendete Modellkomplexe der Eduktstrukturen	85
5.2.1	Reaktionszyklus für die CO und die MeNC Oxidation (relative Energiewerte ΔE sind in kcal mol ⁻¹ gegeben)	87
5.2.2	Mögliche Intermediate für die Oxidation von CO (O) oder MeNC (N) durch den Oxo-Hydroxo-Modellkomplex 8 . Relative Energien sind in kcal mol ⁻¹ gegeben.	89

- 5.2.3** Berechnetes Energieprofil unter Berücksichtigung der Solvenseffekte für die Oxidation von **CO** und **MeNC** (Werte kursiv) durch den Bisoxokomplex **1** im Vergleich (a) und die Korrelation mit dem Mo-Cu Abstand der Intermediate und Übergangszustände (beschriftet mit **TS** und in eckigen Klammern) (b). Werte der Röntgenstrukturbestimmungen sind fettgedruckt indiziert. 91
- 6.1.1** Energieprofile für die CO-Oxidation durch die vollständig oxidierten di- (**ox**) bzw. polynuklearen Modelle (**Ox**). 93

Tabellenverzeichnis

4.2.1.1	Ausgewählte Geometrieparameter der Eduktkomplexe a des dinuklearen CODH C-Clustermodells	25
4.2.1.2	Ausgewählte Geometrieparameter für das Wasseraddukt b des dinuklearen CODH C-Clustermodells	27
4.2.1.3	Ausgewählte Geometrieparameter für das Wassercarbonyladdukt bCO des dinuklearen CODH C-Clustermodells	30
4.2.1.4	Ausgewählte Geometrieparameter für das Hydroxoaddukt c des dinuklearen CODH C-Clustermodells	32
4.2.1.5	Ausgewählte Geometrieparameter für das Hydroxo-CO-Addukt d des dinuklearen CODH C-Clustermodells	34
4.2.1.6	Ausgewählte Geometrieparameter für das COOH-Addukt e des dinuklearen CODH C-Clustermodells	37
4.2.1.7	Ausgewählte Geometrieparameter für das alternative COOH-Addukt eb des dinuklearen CODH C-Clustermodells	39
4.2.1.8	Ausgewählte Geometrieparameter für das CO ₂ -Addukt f des dinuklearen CODH C-Clustermodells	41
4.2.1.9	Ausgewählte Geometrieparameter für das CO ₂ -Addukt fh mit verbrückendem Hydrid des dinuklearen CODH C-Clustermodells	43
4.2.1.10	Geometrieparameter der COO-Einheit für das CO ₂ -Addukt fh mit verbrückendem Hydrid des dinuklearen CODH C-Clustermodells	44
4.2.1.11	Ausgewählte Geometrieparameter für den Produktkomplex g des dinuklearen CODH C-Clustermodells	45
4.2.1.12	Ausgewählte Geometrieparameter für den Produktkomplex gh mit verbrückendem Hydrid des dinuklearen CODH C-Clustermodells	47
4.3.1	Ausgewählte Geometrieparameter für berechnete [Fe ₄ NiS ₅] CODH C-Cluster Modellkomplexe im Vergleich mit den experimentellen Werten	62
4.3.2	Ausgewählte Geometrieparameter für berechnete [Fe ₄ NiS ₄] CODH C-Cluster Modellkomplexe im Vergleich mit den experimentellen Werten.	67

Abkürzungen

ACS	Acetyl-Coenzym A Synthase
B	Gradientenorientiertes Austausch Funktional von Becke
B3	Dreiparameter-Austausch-Funktional von Becke
CoA	Coenzym A
CODH	Kohlenstoffmonoxiddehydrogenase
COSMO	Conductor-like screening model
Cys	Cystein
Da	Dalton
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DTT	Dithiothreitol
ECP	Effective Core Potential
ESR	Elektronenspin Resonanz Spektroskopie
<i>f.</i>	Familie
Gibbs	Thermische Korrektur für die freie Energie
HF	Hartree-Fock
Lanl2D ζ	Los Alamos National Laboratory double ζ
LYP	Korrelationsfunktional von Lee, Yang und Parr
MP2	Møller-Plesset
Ne	Kernelektron
PDB	Protein Data Bank
P86	Gradientenorientiertes Korrelationsfunktional von Perdew
RSC	Relativistic Small Core

SD	Slater-Determinante
SDD	Stuttgart-Dresden Pseudopotential
STO	Slater Type Orbital
XC	Austausch-Korrelation
ZPE	Zero Point vibrational Energy

1 EINLEITUNG

1.1 Kohlenstoffmonoxid: Vorkommen und pleiotrope Wirkung

Kohlenmonoxid (CO) ist ein bei Raumtemperatur gasförmiges Molekül, das in der Natur ubiquitär vorkommt und besonders als ein toxisches Produkt der Verbrennung fossiler Energieträger bekannt ist. Der hohe Gehalt von CO in synthetischen Gasen (bis zu 50%) erschwert deren Handhabung und sichere Nutzung. Seine Entfernung aus synthetischen Gasen sowie Biogasen durch anaerobe Mikroorganismen in Faulschlämmen und Abwässern ist seit langem Gegenstand zahlreicher Forschungsprojekte.^[1] Die Schlüsselenzyme dieser Mikroorganismen sind die CO Dehydrogenasen (CODH), die CO zu CO₂ oxidieren können und auch die Bildung von Methan und Wasserstoff sowie von AcetylCoA durch andere Enzyme unterstützen.^[2]

Kürzlich wurde ein industrieller Reaktor beschrieben, der mit Hilfe von *Rhodospirillum rubrum*, einem anaeroben Bakterium, welches CODH und CO insensitive Hydrogenase enthält, CO in Synthesegasen in CO₂ und Wasserstoff umwandelt.^[3]

Exogenes CO

Exogenes CO bildet unter physiologischen Bedingungen mit dem Hämoglobin des Blutes einen stabilen Komplex und hat unter diesen Bedingungen keine intrazelluläre Wirksamkeit. Unter pathophysiologischen Bedingungen wird durch Absättigung der Sauerstoffbindungsstellen am Hämoglobin die für aerobe Organismen lebenswichtige Übertragung von Sauerstoff auf intrazelluläre Funktionselemente unterbunden, und Kohlenmonoxid führt so zur Asphyxie und letztlich zum Erstickungstod.^[4]

Endogenes CO

CO wird aber auch in zahlreichen Organen, auch in menschlichen, synthetisiert, so z.B. bei dem Abbau von Hämoglobin durch Hämoxygenasen.^[5] CO in der Atemluft wird als Maß für den Abbau von Hämoglobin und indirekt für den Turnover von Erythrozyten diagnostisch genutzt.^[6]

Geringe Mengen können auch durch Eisen-katalysierte Lipidperoxidation entstehen.^[7] CO wirkt gefäßerweiternd^[8,9,10] und entzündungshemmend.^[11] Auch ist es ein Signalmolekül im zentralen Nervensystem und beeinflusst Prozesse wie das Lernen und die Gedächtnisfunktion, Infusionen von Inhibitoren der Hämoxygenase führen zur retrograden Amnesie.^[12]

Pleiotrope Wirkung

Die vielgestaltigen, biologischen Wirkungen von CO auf eine Vielzahl von Zielstrukturen resultieren aus seiner Ligandennatur – CO ist ein Starkfeld-Ligand, ein guter σ -Donator und π -Akzeptor.^[13] Diese Zielstrukturen sind in der Regel Hämproteine, Häm-Thiolat-Enzyme, Eisen-Schwefelcluster, oder andere Häm-Metall-Komplexe.

Cytochrome

Die reduktive Aktivierung von Sauerstoff zur Monooxygenierung von lipophilen Substraten mit Hilfe der sogenannten Cytochrome P450 Monooxygenasen, Enzymen, die besondere Bedeutung für den Arzneimittelstoffwechsel besitzen, wird durch Komplexbildung von CO mit dem katalytischen Zentrum dieser Enzymklasse, einem Häm-Thiolat-Komplex, verhindert. Die durch die Komplexbildung mit CO verursachte spektrale Verschiebung des Absorptionsspektrums mit einem Absorptionspeak bei 450 nm hat dieser Enzymklasse ihren Namen gegeben. Synthetische Modellkomplexe und 3D Rechenmodelle hatten entscheidenden Anteil an der Aufklärung des Reaktionsmechanismus von P450 Enzymen, sowie der Charakterisierung und Klassifizierung der zahlreichen P450 Isoenzyme.^[14]

Gefäßhomeostase

In neuerer Zeit wurde der Einfluss von CO auf die Gefäßhomeostase untersucht. Ähnlich wie CO ist auch Stickstoffmonoxid (NO) ein gasförmiges Molekül mit starker Ligandenbindung an vergleichbare Zielstrukturen. Seit langem ist die gefäßerweiternde Wirkung von NO bekannt,^[15] die durch Bindung an das Hämprotein Guanylatzyklase vermittelt wird.^[16] NO und NO-Donatoren

werden therapeutisch bei Angina Pectoris und Atemnotsyndromen eingesetzt.^[17] CO aktiviert ebenfalls die Guanylatzyklase von Glattmuskelzellen. Cytochrom P450 abhängige Mechanismen der CO-abhängigen Gefäßdilatation werden ebenfalls diskutiert.^[18] Beide Regelsysteme sind miteinander verknüpft.^[19]

Zentrales Nervensystem

CO wird auch im zentralen Nervensystem des Menschen durch selektive konstitutive und induzierbare Enzyme gebildet.^[20] Es konnte nachgewiesen werden, dass CO als Neurotransmitter und Neuromodulator in bestimmten Gehirnregionen gebildet wird, z.B. im Riechnerv und im Hippokampus und offensichtlich in bestimmten Regionen Stickstoffmonoxid (NO) als Neurotransmitter ersetzt. Interessanterweise sind das CO-bildende Enzym (Hämoxygenase) und die signalgebende Zielstruktur (Guanylatzyklase) in diesen Hirnregionen vergesellschaftet, was die humorale Natur von CO als Signalmolekül unterstreicht.^[5]

Da die vielgestaltigen Wirkungen von CO durch seine Koordination an Metallkomplexe unterschiedlichster Struktur vermittelt werden, sollten theoretische Betrachtungen an Modellkomplexen einen wichtigen Beitrag zum besseren Verständnis der betrachteten Enzyme und ihrer Bedeutung für biochemische Regelwege leisten, wie dies hier beispielhaft an Kohlenmonoxid Dehydrogenasen untersucht wurde.

1.2 Funktionsweise der Kohlenstoffmonoxid Dehydrogenasen

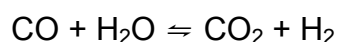
Viele methanogenen und acetogenen Bakterien sind befähigt, Kohlenstoffmonoxid als Kohlenstoff- und Energiequelle zu nutzen.^[21]

Die dazu notwendigen Enzyme, die Kohlenstoffmonoxid Dehydrogenasen (*carbon monoxide dehydrogenase* (CODH)), katalysieren die Umsetzung von Kohlenstoffmonoxid mit Wasser:



Die reversible Reaktion dient zur Assimilation von Kohlenstoffdioxid. Ein Beispiel hierfür ist die Bildung des Acetyl-Coenzyms A, das im Zusammenspiel von HS-CoA und einer Methylquelle, corrinoiden Proteinen mit Methylcobalt-Funktion mit Hilfe der Acetyl-Coenzym A Synthase/Kohlenstoffmonoxid Dehydrogenase (ACS/CODH) entsteht. Diese ACS/CODH-Einheiten kommen in acetogenen, methanogenen und sulfatreduzierenden Archea-Bakterien vor. Vor allem die verschiedenen acetatbildenden anaeroben Mikroorganismen können auf diesem Wege Biomasse aus Kohlenstoffdioxid synthetisieren. Reaktionen wie sie zur Bildung des Energieüberträgers AcetylCoA führen, sind für viele Arten, wie auch für den Menschen, von großer Bedeutung.^[22,23]

Das industrielle Analogon zur CODH-Funktion ist die so genannte Wassergas-Shift-Reaktion, bei der das Kohlenstoffmonoxid von Synthesegasen mit Wasser zu Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff umgewandelt wird:



CODH lassen sich in zwei Klassen gliedern: Ni/Fe CODH und Mo/Cu CODH. Anaerobier wie *Carboxydotherrus hydrogenoformans* (CODH_{Ch}),^[24] *Moorella thermoacetica* (CODH_{Mt})^[25] und *Rhodospirillum rubrum* (CODH_{Rr})^[26,27] enthalten Eisen und Nickel in ihren aktiven Zentren, Aerobier wie *Oligotropha carboxidovorans* nutzen für die Oxidation von Kohlenstoffmonoxid eine molybdän- und kupferabhängige CODH.^[28,29]

1.3 Nickel-Eisen-abhängige CODH

Innerhalb der Klasse der Ni/Fe CODH wurden große Unterschiede hinsichtlich der Raumstruktur des katalytischen Zentrums von CODH aus unterschiedlichen Organismen berichtet. Dies betrifft sowohl die Bindungsabstände zwischen Liganden und Metallatomen als auch die Energieprofile.

CODH_{Ch} und CODH_{Rr} sind β_2 Heterodimere mit einer Molekülmasse von 120-240 kDa, CODH_{Mt} ist ein (310 kDa) $\alpha_2\beta_2$ Tetramer, wovon die α Untereinheit die Synthese von dem Acetyl-Coenzym A katalysiert. Die β Untereinheiten sind durch einen [Fe₄S₄]-Cluster, den D-Cluster, verbunden und enthalten je einen weiteren regulären [Fe₄S₄] B-, sowie C-Cluster. B- und D-Cluster sind Elektronentransfereinheiten, eine bekannte Funktion von [Fe₄S₄]-Clustern.^[30] Der C-Cluster ist das aktive Zentrum für die CO-Oxidation.

Die experimentell gefundenen Strukturen der CODH von *C. hydrogenoformans*, *M. thermoacetica* und *R. rubrum* unterscheiden sich in Bezug auf das Eisen und Nickel beinhaltende aktive Zentrum signifikant (Abbildung 1.3.1).

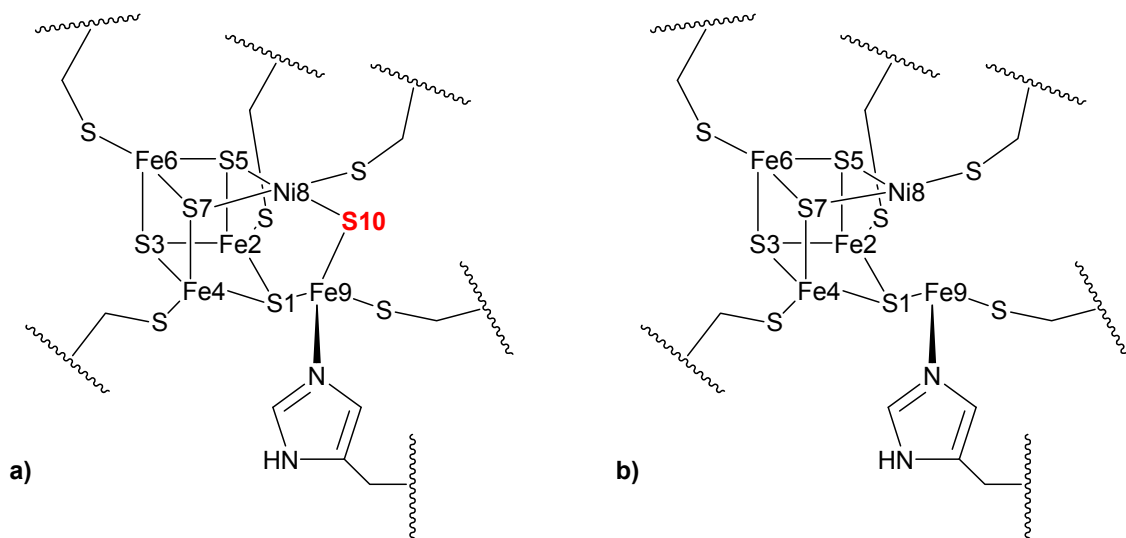


Abbildung 1.3.1 C-Cluster Zusammensetzung in den Kristallstrukturen CODH_{Ch} von Dobbek (a) [explI]^[24] und in CODH_{Mt} und CODH_{Rr} von Darnault [explII]^[27], Drennan [explIII]^[26] und Doukov [expIV]^[25] (b).

Die Kristallstruktur von CODH_{Rr} weist einen $[\text{Ni-Fe}_4\text{S}_4]$ Cluster als vorgeschlagenes aktives Zentrum auf. In der Struktur der CODH_{Ch} dagegen vervollständigt ein μ_2 -Sulfid Ligand (**S10**), der das Nickel und das einzelne Eisenatom (Fe9) verbrückt, den Komplex zu einem $[\text{Ni-Fe}_4\text{S}_5]$ -Cluster, dem C-Cluster. Dieser kann in vier verschiedenen Oxidationszuständen stabilisiert werden, die als C_{ox} , C_{red1} , C_{int} und C_{red2} bezeichnet werden.^[31] C_{red1} ($S = \frac{1}{2}$) wird aus C_{ox} ($S = 0$) durch Reduktion um ein Elektron gebildet und scheint katalyseaktiv zu sein.^[31]

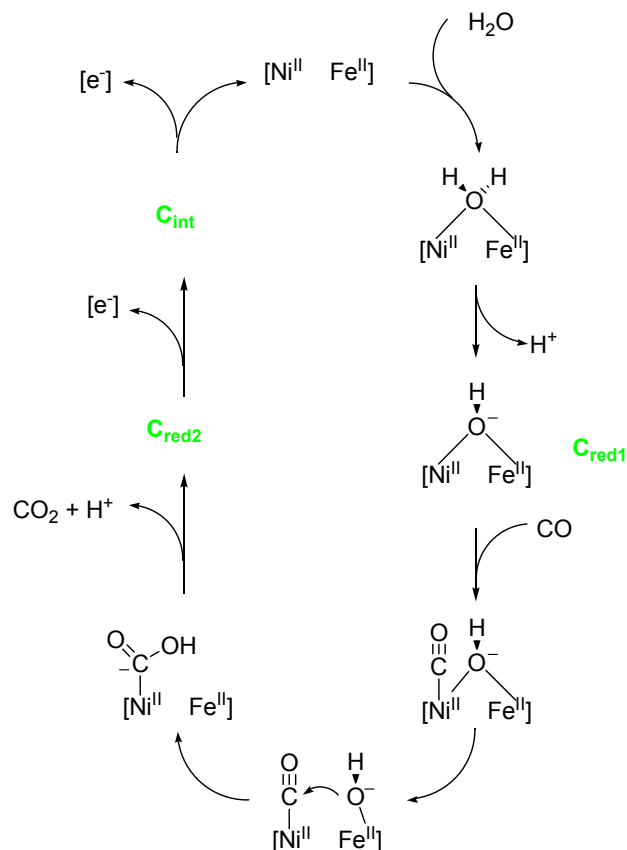
Der Zustand C_{red2} wird durch Addition von Kohlenstoffmonoxid gebildet und besitzt ein ESR typisches Signal eines $S = \frac{1}{2}$ Spinzustandes. Die Elektronen werden in Einzelschritten zum B- und D-Cluster überführt, wobei C_{red2} , über einen ESR-inaktiven Zustand C_{int} ^[32] wieder zu C_{red1} übergeht.^[33]

Dobbek et al.^[34] fanden heraus, dass CODH_{Ch} in der Gegenwart von reduzierenden Reagenzien (Dithionit und Ti(III)citrat) für mindestens 100 Stunden in einer Stickstoffatmosphäre stabil ist, aber langsam inaktiviert wird, wenn man Stickstoff durch Kohlenstoffmonoxid ersetzt. In einer Stickstoffatmosphäre wird die CODH bei Anwesenheit von DTT (Dithiothreitol) oder in Abwesenheit von Reduktionsmitteln langsam inaktiviert. Durch Kohlenstoffmonoxid wird dieser Vorgang beschleunigt. Die Autoren folgerten hieraus, dass die von Drennan^[26], Doukov^[25] und Darnault^[27] beschriebenen Strukturen zu CODHs gehören, die Kohlenstoffmonoxid ausgesetzt waren und denen die μ -Sulfid Brücke fehlt. Da die DTT behandelten Varianten der CODH_{Ch} von meist inaktiven Enzymen stammen, postulieren sie die $[\text{Ni-Fe}_4\text{S}_4]$ -Form des Clusters C ohne μ_2 -Sulfid Brücke als inaktiv.

Um die Existenz und die Rolle eines verbrückenden Sulfid im C-Cluster zu klären, versetzten Lindahl et al.^[35] eine Probe CODH_{Rr} mit Natriumsulfid und stellten eine Reduzierung der Enzymaktivität fest, die auch bei der Zugabe der höchsten eingesetzten Sulfidkonzentration von $100 \mu\text{M}$ nicht vollständig wiederhergestellt wurde. Sie fanden zudem eine mit der Natriumsulfidmenge korrelierende Verzögerungsphase (max. 0,5 sec) im Katalyseprozess, die bei dem Enzym ohne Natriumsulfid nicht gefunden werden konnte.

Bei der Verwendung von CODH_{Mt} anstelle von CODH_{Rr} wurde nur eine Verminderung der Enzymaktivität, jedoch keine Verzögerungsphase festgestellt. In ESR-Untersuchungen wurde eine Veränderung des g_{av} -Wertes von C_{red1} während der Zugabe von Natriumsulfid nachgewiesen, die im C_{red2} Zustand nicht auftraten. Dies führte zu der Annahme, dass das Sulfid nur an C_{red1} , nicht aber an C_{red2} bindet. Beides, die Aktivität und der g_{av} -Wert konnten unter reduzierenden Bedingungen wieder hergestellt werden.

Lindahl et al.^[36] sowie Ragsdale et al.^[37,38] stellten fest, dass Thiocyanat, Cyanat, Cyanid und Azid die Aktivität inhibieren und anscheinend in der gleichen Weise an C_{red1} binden. Mit Hilfe von ENDOR Spektroskopie fanden DeRose et al.^[39] ein stark koppelndes, zum C_{red1} Zustand gehörendes Proton, woraus sie schlossen, dass eine OH^- -Gruppe an C_{red1} gebunden ist. Zusammenfassend postulieren Feng et al. die Form des C-Clusters, die den verbrückenden μ^2 -Sulfidliganden beinhaltet, als inaktiv und schlagen den in Schema 1.3.2 gezeigten Reaktionspfad vor.^[35]



Schema 1.3.2 Von Feng et al.^[35] postulierter Mechanismus der CO-Oxidation am C-Cluster der Ni/Fe-abhängigen CODH.

Zu Beginn bindet Wasser verbrückend an das Nickel- und das einzelne Eisenatom von C_{red1} , wodurch der pK_a -Wert des Wasser auf den gemessenen Wert^[37] von 7,2 sinkt. Die Deprotonierung führt zu einer verbrückenden Hydroxylgruppe. Das Kohlenstoffmonoxid bindet an das Nickelatom, wodurch die Ni–OH-Bindung gebrochen und die Hydroxylgruppe ausschließlich vom Eisen gebunden wird. Anschließend greift das Hydroxyl-Sauerstoffatom den Kohlenstoff des Kohlenstoffmonoxids an, wodurch sich eine an das Nickel gebundene Carboxylgruppe bildet. Die Deprotonierung, sowie die Kohlenstoffdioxidabspaltung führen zur reduzierten Form des C-Clusters. Dieser wird unter Abgabe zweier Elektronen wieder oxidiert.

Die hier genannten Forschungsergebnisse - Existenz des verbrückenden Sulfidliganden, die Oxidationsstufen der beteiligten Metalle und die Form der für die Katalyse relevanten Intermediate - konnten durch Röntgenstrukturanalyse, ESR-Untersuchungen und Aktivitätsstudien jedoch nicht abschließend geklärt werden.

In der vorliegenden Arbeit sollen nun durch Dichtefunktionalrechnungen an zwei verschiedenen Modellkomplexen die Plausibilität der Intermediate des vorgeschlagenen Katalysezyklus und der Einfluss des μ_2 -verbrückenden Liganden untersucht werden.

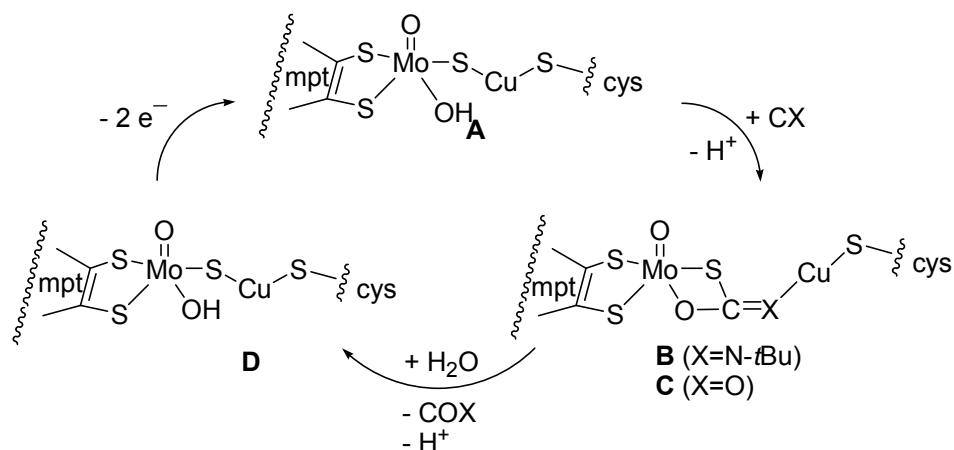
1.4 Molybdän-Kupfer abhängige CODH

Molybdän ist als einkerniger Bestandteil von Hydroxylasen und Oxotransferasen,^[40,41,42,43] sowie als Eisen-Molybdän-Kofaktor in Nitrogenasen bekannt.^[44] Kupfer hat eine große biologische Bedeutung für den Elektronentransfer bei der Oxygenierung in einkernigen Enzymen der Typen 1 und 2, sowie beim Sauerstofftransfer und bei der Aktivierung in dinuklearen Kupfer-Enzymen des Typs 3.^[45,46] In der Kohlenstoffmonoxid Dehydrogenase (CODH) des aeroben Bakteriums *Oligotropha carboxidovorans* wurde zum ersten mal das gemeinsame Vorkommen von Molybdän und Kupfer im aktiven Zentrum eines Metalloenzym beobachtet,^[28,47] wobei ursprünglich das dem Molybdän benachbarte „schwere“ Atom als Selen beschrieben wurde.^[48] Andere kupferabhängige heterodinukleare Metalloenzyme enthalten neben Kupfer auch Zink (Superoxiddismutase)^[49] oder Eisen (Cytochrome C Oxidase),^[50] das Kupfer ist hier redoxaktiv. Als molybdän- und kupferabhängige CODH mit neuartiger Metallzusammensetzung im aktiven Zentrum ist die Rolle des Kupfers im Mechanismus der Kohlenstoffmonoxidoxidation von bedeutendem Interesse.

Zusätzlich zu dem Ruhezustand des Molybdän und Kupfer enthaltenden Zentrums konnten auch Röntgenstrukturdaten der kupferfreien, inaktiven, der oxidierten, sowie einer durch *tert*-Butylisocyanid inhibierten Form aufgenommen werden.^[47] Die aktive dinukleare Form **A** beinhaltet Cu(I), das von einem terminalen Cysteinat (Cys388) gebunden und durch ein Sulfid mit dem Molybdän (VI) verbrückt ist (Schema 1.4.1). Letzteres ist an die zwei Schwefelatome eines Metallopterinliganden (mpt) gebunden, wie er auch in allen mononuklearen Molybdoenzymen gefunden werden kann. Die Koordination des Molybdän wird durch einen Oxo- und einen Hydroxoliganden vervollständigt^[47] (bzw. zwei zusätzliche Oxoliganden gemäß der EXAFS Ergebnisse^[28]). Die *t*BuNC inhibierte Form hat keine Mo-S-Cu-Verbrückung, jedoch ein Thiocarbamat, welches über den Sauerstoff und den Schwefel an das Molybdän, sowie über ein Stickstoffatom an das Kupferatom koordiniert (vergleiche **B**).

In Analogie zu **B** wurde eine Struktur **C** als Intermediat für die Oxidation von Kohlenstoffmonoxid postuliert. Dieses Intermediat kann aber nicht durch einen direkten nukleophilen Angriff des äquatorialen Mo=O Sauerstoffatoms an den CO-Kohlenstoff, der vermutlich durch die Koordination an das Kupferatom aktiviert ist, gebildet werden, da hierfür eine zusätzliche, beachtliche Neuordnung benötigt würde.

Die entgegengesetzte Umlagerung stellt die Cu- μ -S-Bindung bei Abspaltung von Kohlenstoffmonoxid und Substitution durch Wasser wieder her (**D**). Die Oxidation des Mo(IV) Zentrums durch einen externen Elektronenakzeptor vervollständigt den vorgeschlagenen Katalysezyklus (Schema 1.4.1).



Schema 1.4.1 Vorgeschlagener Katalysezyklus für die Mo/Cu-abhängige CODH.^[47]

2 ZIELSETZUNG

Kohlenstoffmonoxid Dehydrogenasen (CODH) sind Schlüsselenzyme anaerober und aerober Bakterien, sowie von Archaea, die Kohlenstoffmonoxid (CO) als Kohlenstoff- und Energiequelle nutzen. Diese Eigenschaft der Mikroorganismen wird heute zunehmend industriell genutzt, z.B. bei der Entfernung von CO aus Synthesegasen. Möchte man sich diese Eigenschaft stärker zu Nutze machen, ist eine bessere Kenntnis des aktiven Zentrums und des Katalysezyklus unabdingbar.

Zielsetzung der vorliegenden Arbeit war die Etablierung von theoretischen Modellkomplexen für Ni/Fe und Mo/Cu CODH, die die Berechnung energetischer und geometrischer Parameter für den katalytischen Komplex erlauben.

Hierfür sollte durch Vergleich publizierter experimenteller Strukturdaten mit berechneten Daten aus hypothetischen Modellkomplexen die Aussagekraft dieser Modellkomplexe überprüft werden. Gelingt dabei die weitgehende Anpassung der Modellkomplexe an die reale Struktur des aktiven Zentrums der betrachteten CODH, sollten durch Rechenoperationen folgende Abschätzungen möglich werden:

1. Einflüsse des Redoxzustandes und der Multiplizität der relevanten Metallatome
2. Bedeutung von Mutationen für das katalytische Zentrum
3. Einflüsse von 1. und 2. auf die katalytische Aktivität der CODH

3 METHODEN

3.1 Angewandte Methoden der Dichtefunktionaltheorie

Die Berechnungen der Strukturen und Energien wurden auf der Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT) mit Hilfe des Programms Gaussian 03^[51] durchgeführt.

Die Nutzung rechenaufwendiger DFT-Methoden anstelle einfacher Kraftfeld- oder semiempirischer Methoden ist notwendig, da letztere für Reaktionen an Metallzentren nur unbefriedigende Ergebnisse liefern.^[52] Bei dem traditionellen „ab initio“-Verfahren, der Hartree-Fock-Methode (HF), sind selbst qualitative Aussagen schwierig, da die Vernachlässigung der Elektronenkorrelation besonders für Übergangsmetallverbindungen eine zu starke Vereinfachung darstellt. Damit scheiden auch störungstheoretische Ansätze wie das MP2-Verfahren aus, das die billigste Möglichkeit darstellt, die Elektronenkorrelation zu berücksichtigen. Die Rechenverfahren „Configuration Interaction“ (CI) und Coupled-Cluster (CC) als hochkorrelierte, Wellenfunktion basierte ab initio Verfahren skalieren extrem ungünstig mit der Systemgröße und sind daher durch ihre Rechenzeitintensität auf sehr kleine Moleküle beschränkt und hier nicht sinnvoll anwendbar.

Um Coupled-Cluster-Methoden zu umgehen, kann man auf DFT-Rechnungen ausweichen, welche die Energie und andere Eigenschaften statt aus einer Wellenfunktion aus der Elektronendichte errechnen. Damit erhält man mit einem dem HF-Verfahren entsprechenden Rechenaufwand Aussagen, die zudem die Elektronenkorrelation berücksichtigen.

Der Rechenaufwand kann weiter verringert werden, wenn man den Kern zusammen mit den inneren Elektronenschalen nach Hellmann als effektives Potential, ein sogenanntes Pseudopotential (engl. ECP = Effective Core Potential), behandelt, wodurch sich die Zahl der Zwei-Elektronen-Integrale reduziert.^[53]

Das Hohenberg-Kohn-Funktional $E[\rho(\vec{r})]$, das die Energie der Elektronen eines Systems aus der Elektronendichte (ρ) liefert, setzt sich aus Termen für die

kinetische Energie (T_S), für die klassische Elektron-Elektron-Abstoßung (J_E) der Elektronendichte, sowie für die Austausch-Korrelationsenergie (E_{XC}) zusammen:

$$F[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho(\vec{r})] + J_E[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})]$$

Die kinetische Energie T_S ist dabei nach Kohn und Sham die eines sich nicht beeinflussenden Referenzsystems (*non-interacting reference system*), für das eine Slater-Determinante die exakte Wellenfunktion darstellt.^[54]

Die Austausch-Korrelations-Energie (E_{XC}) besteht damit aus einer Korrektur der kinetischen Energie (T_C) und nicht-klassischen Energiebeiträgen (E_{nk}), die eine Korrektur zur Selbstwechselwirkung, eine Fermi-Korrelation (=Austausch-Wechselwirkung) und eine Coulomb-Korrelation beinhaltet.

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) = T_C[\rho] + E_{nk}[\rho]$$

Diese Formeln gelten eigentlich exakt, Näherungen müssen allerdings bei der expliziten Formulierung der Funktionale für Austausch- und Korrelationsenergie gemacht werden. Dadurch lässt sich die Energie mit $E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} (F[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r})$ berechnen. Im Gegensatz dazu ergibt sich die Energie nach Hartree-Fock aus:

$$E_{HF} = \min_{\Phi_{SD} \rightarrow N} \langle \Phi_{SD} | \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} | \Phi_{SD} \rangle$$

Hier wird das gemittelte elektrostatische Potential aller Elektronen V_{ee} eingesetzt. Diese Näherung vernachlässigt definitionsgemäß die Elektronenkorrelation komplett, die Austauschwechselwirkung wird hingegen durch die Wahl einer Slaterdeterminante (SD) korrekt berücksichtigt.

Für die Rechnungen wurde neben Beckes gradientenkorrigiertem Austauschfunktional aus dem Jahre 1988 auch dessen Drei-Parameter-Hybridfunktional aus dem Jahre 1993 gewählt, wobei der reduzierte Dichtegradient s_σ als lokaler Inhomogenitätsparameter dient. Das Funktional wurde mit dem Faktor $\beta=0,0042$ an die Austauschenergien der Edelgasatome angepasst.^[55,56]

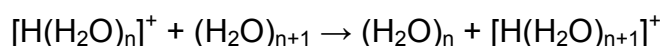
$$F^B = \frac{\beta \cdot s_\sigma^2}{1 + 6\beta \cdot s_\sigma \cdot \sinh^{-1} s_\sigma}$$

Es wurden die Korrelationsfunktionale von Lee, Yang und Parr^[57] (LYP) sowie von Perdew^[58] (P86) verwendet. Das Korrelationsfunktional von Lee, Yang und Parr basiert auf der Korrelationsenergie von Helium statt der eines homogenen Elektronengases und schließt sowohl lokale als auch nicht lokale Terme ein.

Die Geometrieoptimierungen und Frequenzrechnungen zur Bestimmung der Nullpunktsschwingungskorrektur für E_{rel} sowie der thermischen Korrektur mit $p = 1013 \text{ hPa}$ und $T = 298,15 \text{ K}$ im Falle von ΔG_{298}^0 wurden mit dem durch einen Double ζ -Basissatz ergänzten „small core“-Pseudopotential des Los Alamos National Laboratory (Lanl2D ζ) durchgeführt.^[59] Die anschließenden Energierechnungen legen das rechenzeitintensivere Stuttgart-Dresden Pseudopotential SDD zugrunde, wobei bei Gaussian 03 für die Elemente Wasserstoff, Bor bis Fluor und Aluminium bis Chlor der Double ζ -Basissatz von Dunning und für Scandium bis Zink das Stuttgart RSC 1997 Effective Core Potential (ECP) direkt implementiert sind.^[60,61] Die Basissätze für die Elemente Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel wurden durch zusätzliche Polarisationsfunktionen nach Huzinaga ergänzt (Funktionen des d-Typs mit folgenden Exponenten: C: 0,600; N: 0,864; O: 1,154; S: 0,421).^[62]

Zur Modellierung der Proteinumgebung wurden zusätzliche SCRF Single Points mit derselben Methode und demselben Basissatz, sowie der COSMO^[63] Näherung, die in Gaussian 03^[51] implementiert ist, berechnet. Die verwendete Dielektrizitätskonstante betrug $\varepsilon = 4,0$, der Solvensradius $r = 1,4 \text{ \AA}$.

Um den Übergang eines Protons bei den Deprotonierungsschritten des Modelclusters an das umgebende Wasser zu modellieren, wurden $(\text{H}_2\text{O})_n$ und $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ Wassercluster für verschiedene Werte von n berechnet. Die verwendeten Startgeometrien waren literaturbekannten Strukturen angenähert,^[64,65,66] jedoch wurden keine absoluten Minima für diese stark fluktuierenden Komponenten, die verschiedenste Minima in einem engen Energiebereich aufweisen, berechnet. Die berechnete Energie des Protonentransfers in der Reaktion



nimmt von $-15,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ für $n=1$ auf $-1,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ für $n=5$ ab. Die Werte für $n=6$ und 7 sind $-5,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ bzw. $+1,1 \text{ kcal mol}^{-1}$. Diese Reihe scheint für die angestrebte Genauigkeit ausreichend konvergiert. Aufgrund der genannten Parameter und der aufgezeigten Überlegungen wurden als Modell für die Deprotonierungsschritte eine kubische $(\text{H}_2\text{O})_8$ und eine bizyklische $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_8]^+$ Struktur verwendet (Abbildung 3.1.1).

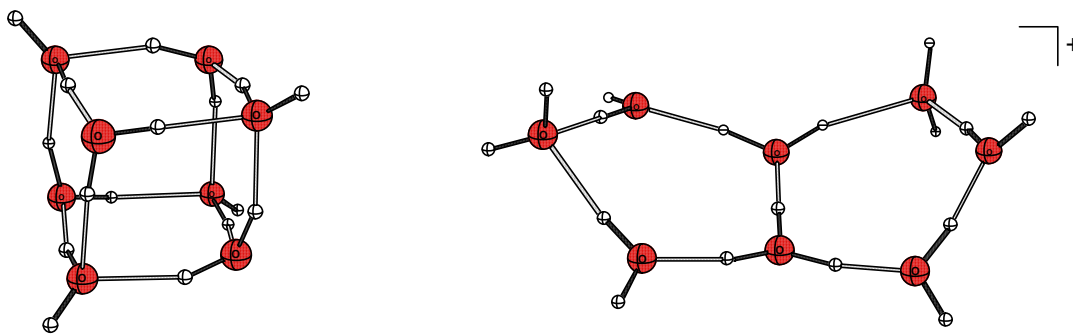


Abbildung 3.1.1 Der H_{16}O_8 und der $\text{H}_{17}\text{O}_8^+$ Cluster für die Modellierung der Deprotonierungsschritte.

Bei Strukturen mit offenschaligem Elektronensystem wurden jeweils die Implementierungen für die unabhängige Behandlung von alpha- und beta-Elektronen („unrestricted“) eingesetzt.

Bei den Rechnungen wurden absolute Energien für jedes Molekül in Hartree (1 Hartree = 627,5095 kcal mol⁻¹ bzw. 2625,52 kJ mol⁻¹) erhalten. Ein Vergleich der Energien verschiedener Isomere erlaubt die Abschätzung der relativen Stabilität der einzelnen Strukturen und Reaktionsenergien.

Die Rechnungen wurden zum Großteil auf arbeitskreiseigenen Linuxcomputern durchgeführt, aber auch der Cluster der Chemischen Institute (CHI) und Unix-Rechner des Universitätsrechenzentrums wurden für Berechnungen genutzt.

4 NI-FE-CODH

4.1 Beschreibung der betrachteten Modelle

Für die Berechnung von Nickel-Eisen-abhängigen CODH wurden zwei Modellkomplexe verschiedener Größe betrachtet, ein rechentechisch einfacheres dinukleares und ein komplexeres polynukleares Modell.

Da die eigentliche Reaktion nur an einem Eisen- und einem Nickelatom stattfindet, und der restliche Cluster „nur“ indirekten Einfluss auf die Reaktion nimmt, wurde als einfachstes Modell ein dinuklearer Komplex gewählt. Bei diesem ist ein Eisen- und ein Nickelatom von einem Cyclopropan-1,2,3-trithiolat, sowie zwei Hydrogensulfiden und einem 1*H*-imidazol umgeben (vgl. Abbildung 4.1.1). Dabei koordiniert der Heteroaromat und ein Hydrogensulfid (HS^-) an das Eisenatom. Je ein Schwefelatom des Cyclopropanderivats ist an je ein Metallatom gebunden. Die direkt involvierten Metallatome des aktiven Zentrums mit ihren direkten Liganden sind in Abbildung 4.1.1 rot hervorgehoben.

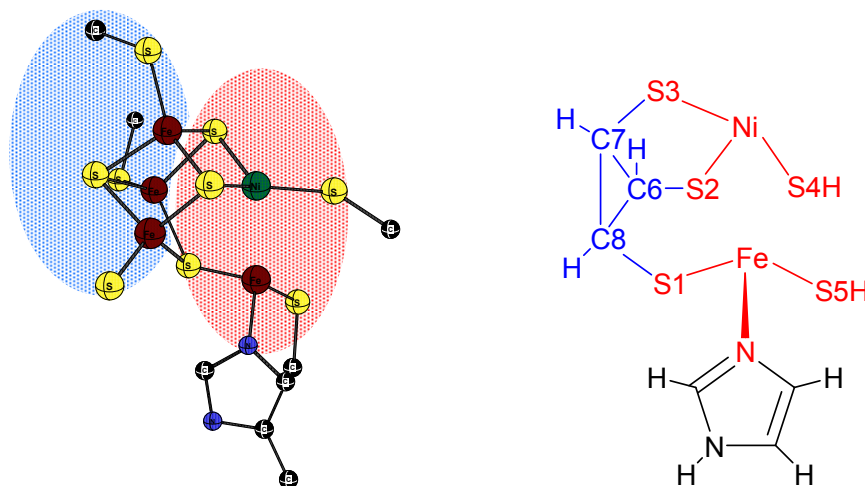


Abbildung 4.1.1 Dinuklearer Modellkomplex für das aktive Zentrum der Ni/Fe-abhängigen CODH im Vergleich mit der Röntgenstruktur von Doukov et al.^[25]

Somit übernimmt die Cyclopropaneinheit die strukturell fixierende Funktion des Eisenschwefelclusters (blau markierte Bereiche in Abbildung 4.1.1). Durch

diese Vereinfachung reduziert sich der Rechenaufwand erheblich. So ist es möglich, verschiedene Spezies zu betrachten, für die der zeitliche Aufwand bei komplizierteren Modellen, wie zum Beispiel dem im folgenden beschriebenen polynuklearen Modell, viel zu groß wäre.

Als realistischere Modelkomplexe, die vor allem die elektronischen Verhältnisse besser berücksichtigen, wurden Eisen-Schwefel-Cluster verwendet, die ein Nickelatom enthalten (Abbildung 4.1.2). Um die Existenz eines verbrückenden Sulfidliganden (S10) bewerten zu können, wurden zudem Strukturen sowohl mit, als auch ohne diesen Liganden berechnet.

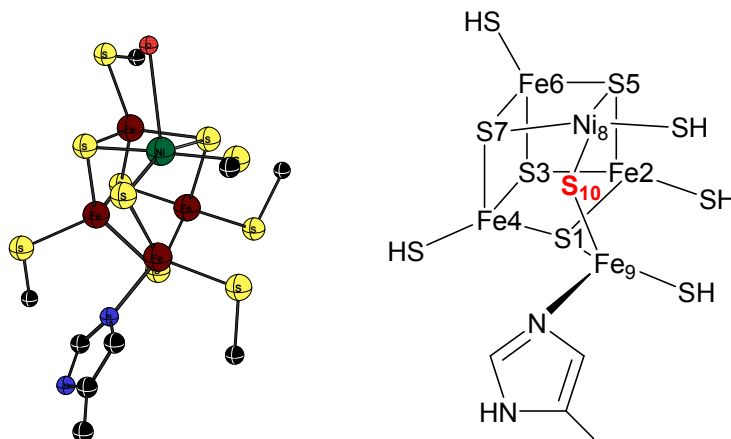


Abbildung 4.1.2 Polynuklearer Modellkomplex für das aktive Zentrum der Ni/Fe-abhängigen CODH im Vergleich mit der Röntgenstruktur von Dobbek et al.^[24]

Um die Komplexität des Modells zu reduzieren, wurden die Cysteinreste der Proteinstruktur durch Thiolate und der Histidinrest durch 5-Methyl-1H-imidazol ersetzt (vgl. Abbildung 4.1.2 und Abbildung 1.3.1).

4.2 Ergebnisse und Diskussion des dinuklearen Modells

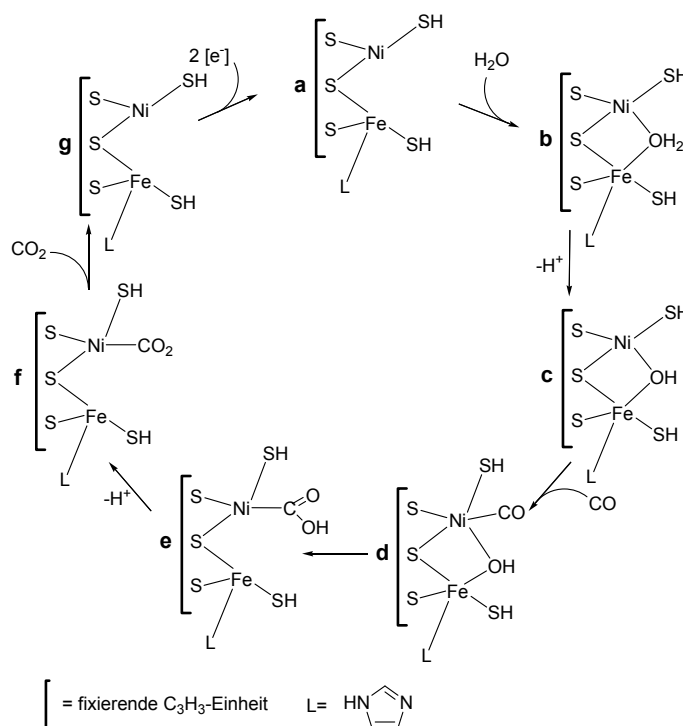
Das aktive Zentrum der Nickel-Eisen-abhängigen CODH ist durch die Anwesenheit von fünf Übergangsmetallatomen in seiner Berechnung sehr aufwendig. Literaturdaten legen nahe, dass die Teilschritte der CO-Oxidation am Nickel- und am einzelnen Eisenatom ablaufen. Vor diesem Hintergrund erscheinen theoretische Untersuchungen an einem vergleichsweise einfachen dinuklearen Modell sinnvoll. So ist es möglich, viele unterschiedliche Strukturen in verschiedenen elektronischen Zuständen mit vertretbarem Rechenaufwand zu betrachten.

4.2.1 Diskussion der optimierten Geometrien

Zur Untersuchung der elektronischen Natur des aktiven Zentrums wurden die an der Reaktion beteiligten Intermediate **a** – **g** mit verschiedenen Multiplizitäten und Gesamtladungen berechnet (vgl. Schema 4.2.1.1). Die Multiplizitäten sind als Indizes angegeben (Sn – Singulett, Du – Dublett, Tr – Triplett, Qa – Quartett, Qi – Quintett und Sx – Sextett) und entsprechen keinem bis fünf ungepaarten Elektronen. In der vollständig oxidierten Form (**ox**) mit dem Nickelatom in der Oxidationsstufe +II und dem Eisenatom in der Oxidationsstufe +III ist der Eduktkomplex elektrisch neutral also ungeladen. Zusätzlich wurden Modellkomplexe berechnet, die aus dem einfach (Monoanion) oder doppelt (Dianion) reduzierten Eduktkomplex entstehen.

Schema 4.2.1.1

Mechanistische Schritte des dinuklearen Modells von **a** bis **g**



Der Eduktkomplex

Die erhaltenen Strukturen für den Eduktkomplex **a** sind in Abbildung 4.2.1.2 aufgeführt.

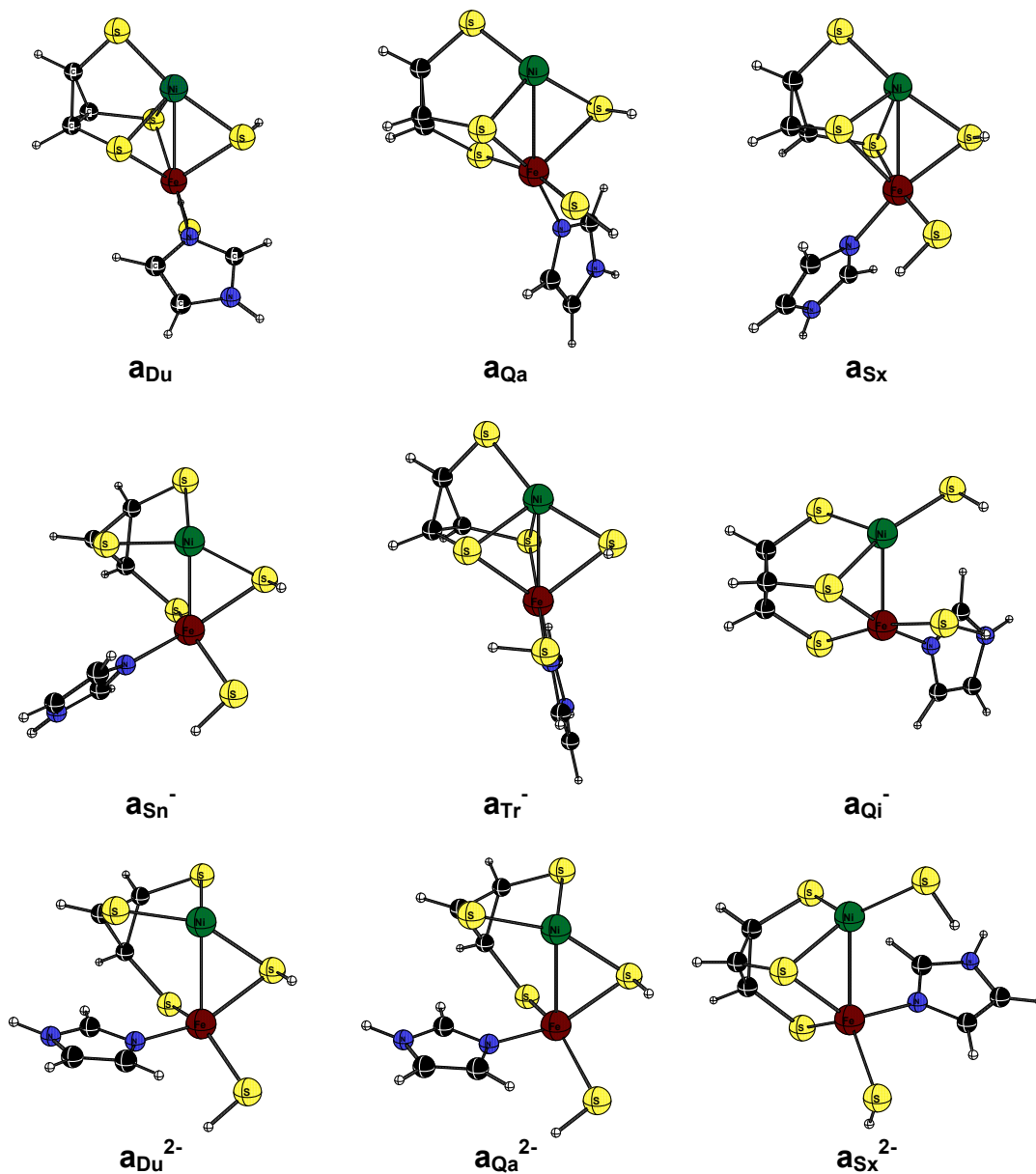


Abbildung 4.2.1.2 Optimierte Eduktstrukturen des dinuklearen Komplexes **a** für verschiedene Gesamtladungen (*hochgestellt*) und Multiplizitäten (*Indices*).

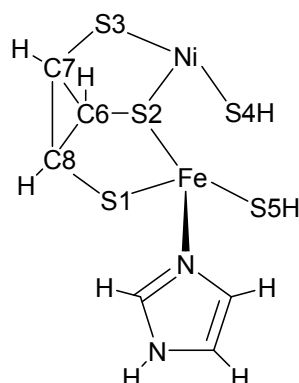
Wesentliche Geometrieparameter sind in Tabelle 4.2.1.1 zusammengefasst.

Tabelle 4.2.1.1 Ausgewählte Geometrieparameter^{a)} der Eduktkomplexe **a** des dinuklearen CODH C-Clustermodells

	Ni-Fe	Fe-S1	Fe-S2	Ni-S1	Ni-S2	Ni-S3	Ni-S4	Fe-S4
a_{Du}	2,684	2,283	2,313	2,357	2,359	2,203	2,324	2,403
a_{Qa}	2,659	2,450	2,260	3,300	2,299	2,167	2,214	2,474
a_{Sx}	2,715	2,403	2,485	2,390	2,398	2,230	2,322	2,336
a_{Sn}⁻	2,338	2,229	3,176	3,085	2,185	2,258	2,242	2,366
a_{Tr}⁻	2,663	2,608	2,388	2,379	2,394	2,259	2,320	2,490
a_{Qi}⁻	2,401	2,227	2,255	3,706	2,409	2,280	2,290	4,058
a_{Du}²⁻	2,662	2,387	3,735	3,213	2,264	2,330	2,269	2,342
a_{Qa}²⁻	2,547	2,386	3,695	3,154	2,257	2,338	2,284	2,317
a_{Sx}²⁻	2,714	2,361	2,400	4,007	2,298	2,299	2,288	4,252

	S2-Ni-S4	S4-Fe-S2	S3-Ni-S4	S4-Fe-S5
a_{Du}	95,5	94,7	169,5	115,4
a_{Qa}	111,3	103,8	134,4	97,2
a_{Sx}	101,6	98,6	166,5	87,8
a_{Sn}⁻	151,3	100,4	105,3	89,9
a_{Tr}⁻	106,9	101,9	159,7	94,8
a_{Qi}⁻	160,2	89,6	105,6	75,2
a_{Du}²⁻	154,0	90,2	103,1	93,9
a_{Qa}²⁻	157,2	92,6	101,8	94,4
a_{Sx}²⁻	140,9	75,3	123,6	114,6

a) Abstände in Å, Winkel in Grad

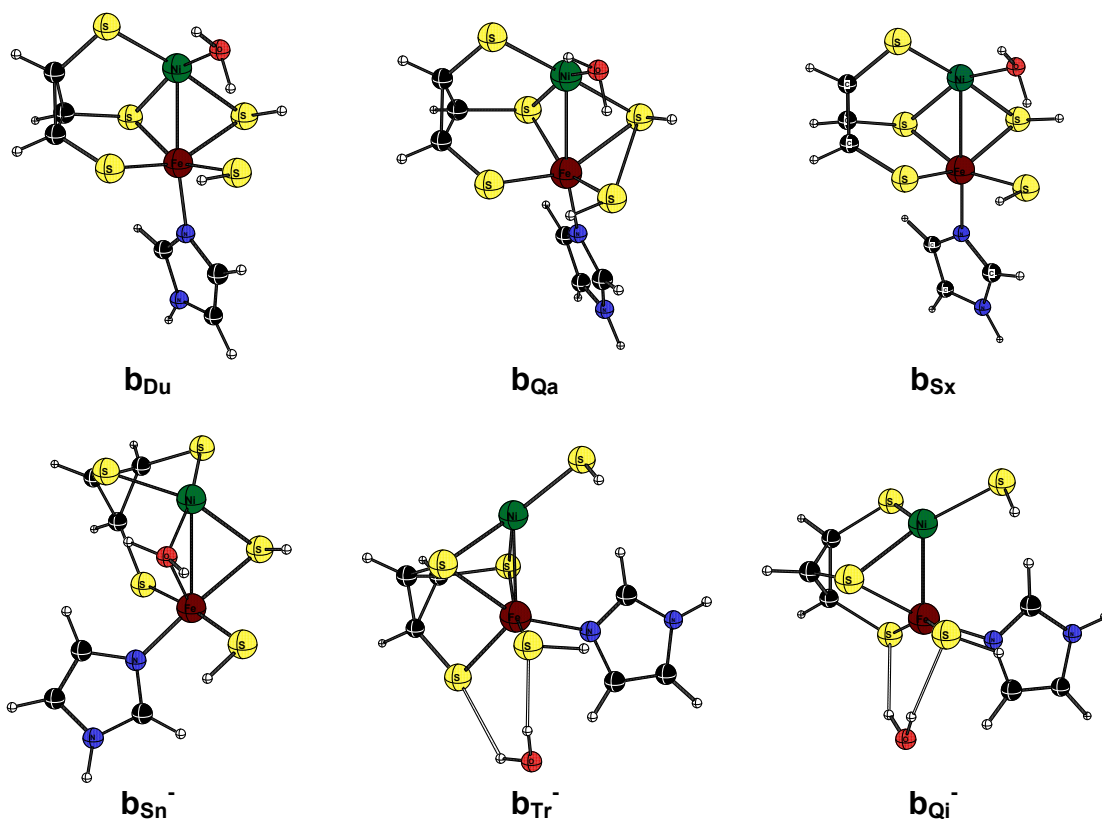


Die Metall-Metallabstände variieren im dinuklearen Modell in den optimierten Eduktstrukturen **a** von 2,338 bis 2,715 Å. Der Abstand korrespondiert mit der Art der Verbrückung der Metallatome. In der ungeladenen Dublett- (**a_{Du}**), Quartett- (**a_{Qa}**), wie auch Sextettstruktur (**a_{Sx}**), sowie in der einfach negativ geladenen Tripletstruktur (**a_{Tr}⁻**), in denen die Metalle sowohl durch den S2 als auch durch den S4 Schwefel verbrückt sind, betragen die Abstände 2,684 Å (**a_{Du}**), 2,659 Å (**a_{Qa}**), 2,715 Å (**a_{Sx}**) und 2,663 Å (**a_{Tr}⁻**). In den Strukturen, in denen die Metallzentren ausschließlich durch den Thiolatschwefel S4 verbrückt sind (monoanionisches Singulett, **a_{Sn}⁻**, dianionisches Dublett **a_{Du}²⁻** und dianionisches Quartett, **a_{Qa}²⁻**), ist der Metall-Metall-Abstand mit Ausnahme der Struktur des dianionischen Dubletts kürzer (2,338 Å in **a_{Sn}⁻**, 2,662 Å in **a_{Du}²⁻** und 2,547 Å in **a_{Qa}²⁻**). Die beiden durch den Schwefel S2 verbrückten Strukturen, das monoanionische Quintett (**a_{Qi}⁻**) und das monoanionische Triplet (**a_{Tr}⁻**) hingegen haben Metall-Metallabstände von 2,401 Å in **a_{Qi}⁻** bzw. 2,663 Å in **a_{Tr}⁻**.

Zu den experimentell bekannten Strukturen von Drennan et al. (**explIII**) und Doukov et al. (**explIV**) weisen \mathbf{a}_{Du} , \mathbf{a}_{Qa} , \mathbf{a}_{Tr}^- , \mathbf{a}_{Du}^{2-} und \mathbf{a}_{Qa}^{2-} somit die beste Übereinstimmung hinsichtlich der Metallabstände auf.

Der Wasserkomplex

Der initiale Reaktionsschritt des in Schema 4.2.1.1 dargestellten Reaktionszyklus ist die Addition eines Wassermoleküls. Da in der Literatur eine verbrückende Koordination des Wassermoleküls vermutet wird, wurden entsprechende Startgeometrien erstellt. Die optimierten Strukturen des Wasseraddukts sind in Abbildung 4.2.1.3 aufgelistet, dazugehörige, ausgewählte Geometrieparameter in Tabelle 4.2.1.2. Sie weisen jedoch mit Ausnahme von \mathbf{b}_{Sn}^- , keine verbrückende Koordination des Wassermoleküls auf.



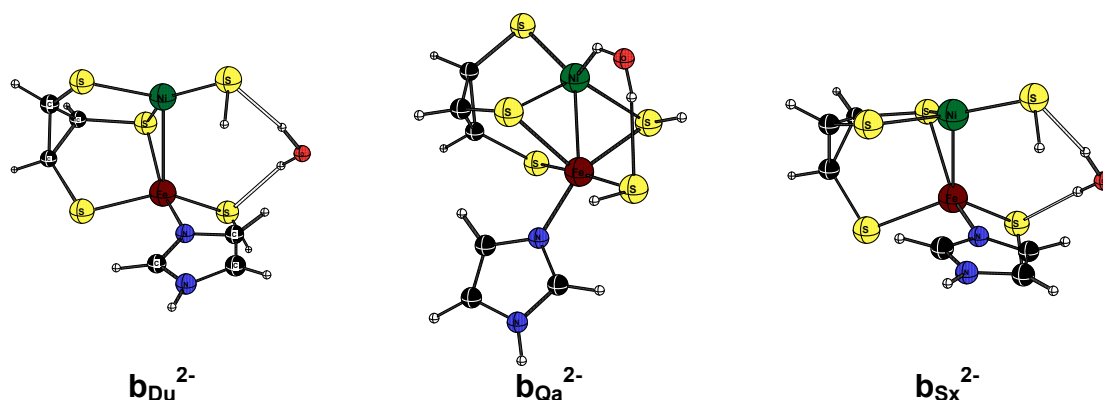


Abbildung 4.2.1.3 Optimierte Wasseraddukt-Strukturen des dinuklearen Komplexes **b** für verschiedene Gesamtladungen und Multiplizitäten.

Tabelle 4.2.1.2 Ausgewählte Geometrieparameter^{a)} für das Wasseraddukt **b** des dinuklearen CODH C-Clustermodells

	Ni-Fe	Fe-S1	Fe-S2	Fe-S4	Ni-OH ₂	Fe-OH ₂		
b_{Du}	2,436	2,316	2,176	2,363	1,979	3,367		
b_{Qa}	2,490	2,395	2,210	2,425	1,977	3,419		
b_{Sx}	2,475	2,236	4,009	2,436	2,106	3,493		
b_{Sn}⁻	2,760	2,349	4,087	2,350	2,067	1,984		
b_{Tr}⁻	2,566	2,369	2,350	4,298	6,280	3,737	S1-HOH 2,533	S5-HOH 2,307
b_{Qi}⁻	2,408	2,238	2,254	4,007	5,469	3,091	S1-HOH 2,521	S5-HOH 2,563
b_{Du}²⁻	2,761	2,278	3,996	4,235	4,068	3,971	S4-HOH 2,322	S5-HOH 2,335
b_{Qa}²⁻	2,439	2,359	2,561	2,381	3,272	4,083	Ni-HOH 2,463	S5-HOH 2,355
b_{Sx}²⁻	2,628	2,375	3,710	4,159	4,277	3,878	S4-HOH 2,460	S5-HOH 2,303

	S2-Ni-S4	S4-Fe-S2	S3-Ni-S4	S4-Fe-S5	Fe-Ni-OH ₂	S2-Ni-OH ₂
b_{Du}	98,7	152,0	174,4	87,1	98,8	93,4
b_{Qa}	100,1	149,1	175,5	88,4	99,3	92,9
b_{Sx}	173,3	88,1	80,2	88,3	99,1	94,5
b_{Sn}⁻	160,9	82,9	94,2	89,3	45,8	81,3
b_{Tr}⁻	155,4	77,5	117,8	101,9	5,9	64,1
b_{Qi}⁻	156,8	89,4	108,1	98,3	6,8	49,7
b_{Du}²⁻	121,8	57,8	143,0	101,9	68,0	164,9
b_{Qa}²⁻	123,7	111,4	129,2	88,3	90,0	77,6
b_{Sx}²⁻	129,9	63,7	134,2	106,2	63,1	149,4

a) Abstände in Å, Winkel in Grad

Das Wasser koordiniert in den ungeladenen Strukturen des Dubletts **b_{Du}**, des Quartetts **b_{Qa}** und des Sextetts **b_{Sx}** über sein Sauerstoffatom an die dadurch planar quadratisch umgebenen Nickelatome mit Bindungslängen von 1,979 Å in **b_{Du}**, 1,977 Å in **b_{Qa}** und 2,106 Å in **b_{Sx}**. Dies stimmt gut mit den experimentellen

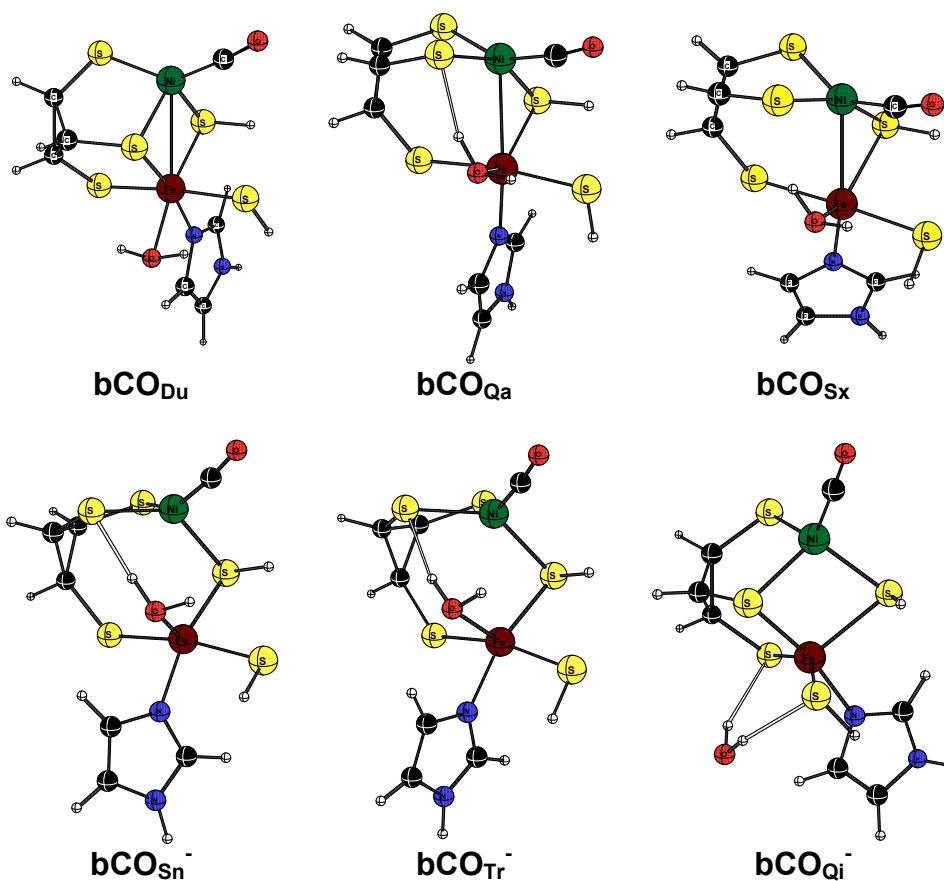
Werten von Drennan et al.^[26] überein, in denen der Nickel-Ligand-Abstand 1,843 Å beträgt.

Das Schwefelatom S2, das in **a_{Qa}** die Metallzentren verbrückte, ist bei **b_{Qa}** nur noch an das Nickelatom gebunden, welches verzerrt tetraedrisch von den vier Schwefelatomen S1, S2, S3 und S4 umgeben ist. In der Struktur des monoanionischen Singulets (**b_{Sn}⁻**) ist das Wassermolekül verbrückend zwischen den zwei Metallatomen gebunden ($d(\text{Ni}-\text{OH}_2) = 2,067 \text{ Å}$, $d(\text{Fe}-\text{OH}_2) = 1,984 \text{ Å}$). In den Strukturen des monoanionischen Triplets (**b_{Tr}⁻**) und Quintetts (**b_{Qi}⁻**) ist das Wassermolekül jeweils nur über Wasserstoffbrücken an die Schwefelatome S1 und S5 gebunden (**b_{Tr}⁻**: $d(\text{HOH}-\text{S1}) = 2,533 \text{ Å}$, $d(\text{HOH}-\text{S5}) = 2,307 \text{ Å}$; **b_{Qi}⁻**: $d(\text{HOH}-\text{S1}) = 2,521 \text{ Å}$, $d(\text{HOH}-\text{S5}) = 2,536 \text{ Å}$). Bei **b_{Tr}⁻** verbrückt ausschließlich das Schwefelatom S2 beide Metalle. Die dianionische Dublettstruktur **b_{Du}²⁻** bindet das Wassermolekül ausschließlich über Wasserstoffbrücken an die Schwefelatome S4 und S5 ($d(\text{HOH}-\text{S4}) = 2,322 \text{ Å}$; $d(\text{HOH}-\text{S5}) = 2,335 \text{ Å}$). Die Metallzentren sind ausschließlich durch das Schwefelatom S3 verbrückt. Auch in der dianionischen Quartettstruktur (**b_{Qa}²⁻**) koordiniert das Wassermolekül über eine Wasserstoffbrückenbindung an den Schwefel S5 ($d(\text{HOH}-\text{S5}) = 2,355 \text{ Å}$), der zweite Wasserstoff allerdings an das Nickelatom ($d(\text{HOH}-\text{Ni}) = 2,463 \text{ Å}$), wobei hier im Gegensatz zu der Ausgangsstruktur **a_{Qa}²⁻** nun auch das Schwefelatom S2 die Metallatome verbrückend koordiniert. In der dianionischen Sextettstruktur koordiniert das Wassermolekül verbrückend zwischen das Eisen- und das daran koordinierte Stickstoffatom des Imidazols ($d(\text{H}_2\text{O}-\text{Fe}) = 2,154 \text{ Å}$, $d(\text{H}_2\text{O}-\text{N}) = 3,056 \text{ Å}$), allerdings ist das Hydrogensulfid nur noch durch eine Wasserstoffbrückenbindung an das Wassermolekül gebunden ($d(\text{HOH}-\text{SH}) = 2,078 \text{ Å}$) und nicht mehr an das Eisenatom koordiniert ($d(\text{Fe}-\text{SH}) = 4,868 \text{ Å}$).

Von allen berechneten Strukturen des Wasseraddukts vom Typ **b** können nur die der vollständig oxidierten Form **b_{Du}**, **b_{Qa}** und **b_{Sx}** gute geometrische Übereinstimmung mit der vergleichbaren experimentellen Struktur **expiII** von Drennan et al.^[26] aufweisen.

Der Wassercarbonylkomplex

Eine Alternative zu dem nächsten Reaktionsschritt, der Deprotonierung des Wasserliganden, stellt die Addition des Kohlenstoffmonoxidliganden an den Wasserkomplex dar (vgl. Abbildung 4.2.1.4 und Tabelle 4.2.1.3).



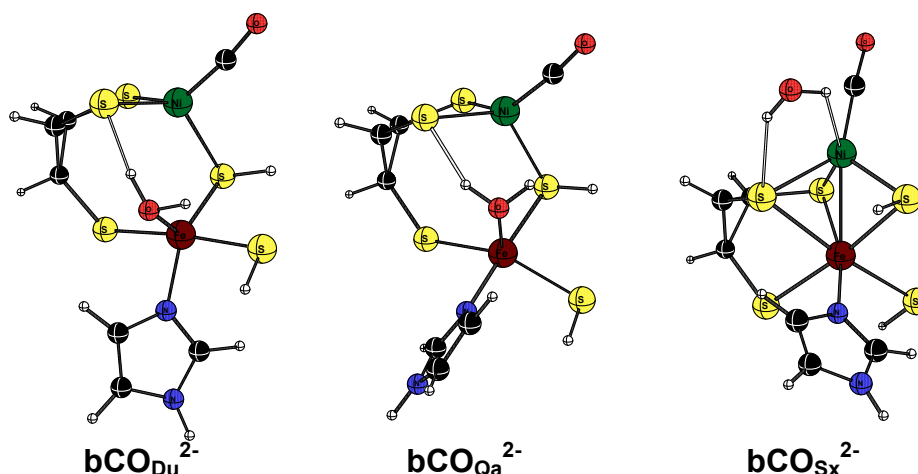


Abbildung 4.2.1.4 Optimierte Wassercarbonyladduktstrukturen des dinuklearen Komplexes **bCO** für verschiedene Gesamtladungen und Multiplizitäten.

Tabelle 4.2.1.3 Ausgewählte Geometrieparameter^{a)} für das Wassercarbonyladdukt **bCO** des dinuklearen CODH C-Clustermodells

	Ni-Fe	Fe-S1	Fe-S2	Fe-S4	Fe-OH2	Ni-CO	S2-HOH	S5-HOH
bCO_{Du}	2,933	2,215	2,325	2,316	2,219	1,791	2,708	2,212
bCO_{Qa}	2,771	2,256	3,806	2,439	2,049	1,787	2,094	2,587
bCO_{Sx}	2,755	2,385	3,879	2,560	2,136	1,790	2,203	2,726
bCO_{Sn}⁻	3,331	2,282	4,071	2,242	1,962	1,764	2,083	2,594
bCO_{Tr}⁻	3,273	2,308	4,164	2,287	2,230	1,769	2,140	3,135
bCO_{Qi}^{-b)}	2,987	2,261	2,262	2,557	3,268	1,783	3,501	2,474
bCO_{Du}²⁻	3,425	2,340	3,965	2,276	2,097	1,762	2,006	2,450
bCO_{Qa}²⁻	3,634	2,342	4,112	2,312	2,277	1,758	2,108	3,611
bCO_{Sx}^{2-c)}	2,623	2,475	2,740	2,651	5,253	1,753	2,399	6,755

	S2-Ni-S4	S4-Fe-S2	S3-Ni-S4	S4-Fe-S5	Fe-Ni-OH ₂	Fe-Ni-CO	Ni-C-O
bCO_{Du}	101,9	99,9	102,0	92,0	19,5	113,9	174,5
bCO_{Qa}	152,0	86,8	86,8	91,4	37,9	95,2	172,8
bCO_{Sx}	158,9	85,3	88,7	89,4	39,6	94,7	170,6
bCO_{Sn}⁻	132,4	76,3	87,3	37,9	34,8	111,1	171,9
bCO_{Tr}⁻	137,9	76,5	86,2	85,7	40,2	111,1	171,8
bCO_{Qi}⁻	101,4	98,9	121,0	102,8	21,0	136,9	177,7
bCO_{Du}²⁻	125,6	79,4	93,2	89,8	34,2	122,2	171,3
bCO_{Qa}²⁻	121,6	74,7	89,9	88,0	38,1	121,3	174,1
bCO_{Sx}²⁻	98,6	85,0	115,0	90,4	121,5	162,4	172,6

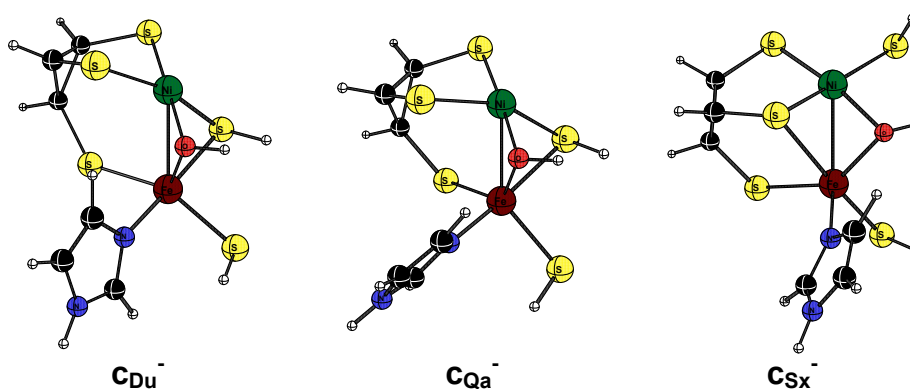
a) Abstände in Å, Winkel in Grad, b) $d(S1-HOH) = 2,515 \text{ Å}$, d) $d(Ni-HOH) = 2,720 \text{ Å}$

In allen Alternativstrukturen ist der Carbonylligand annähernd linear an das Nickelatom gebunden. Der Ni-C-O-Winkel schwankt von 171° bis 175° . In

keiner der Strukturen vom Typ **bCO** konnte das Wassermolekül in einer verbrückenden Position optimiert werden. Es bindet mit Ausnahme von **bCO_{Qi}⁻** und **bCO_{Sx}²⁻** an das Eisenatom und bildet Wasserstoffbrücken mit den Schwefelatomen S2 und S4 aus. Der Metall-Metallabstand ist durch Koordination des zusätzlichen Carbonylliganden ausnahmslos extrem gegenüber dem der Wasseraddukte geweitet und die Metalle sind nur durch den Thiolatliganden S4H verbrückt, während bei **bCO_{Du}**, **bCO_{Qi}⁻** und **bCO_{Sx}²⁻** zusätzlich das Schwefelatom S2 in verbrückender Form gebunden ist. In der Struktur **bCO_{Qi}⁻** ist das Wassermolekül ausschließlich durch Wasserstoffbrücken zu S1 und S5 an den Modellkomplex gebunden, in **bCO_{Sx}²⁻** liegen Wasserstoffbrücken zu dem Nickelatom und S2 vor. Bei **bCO_{Sx}²⁻** bleibt somit auch der Metall-Metall-Abstand konstant bei 2,6 Å.

Der Hydroxokomplex

Die in den Startgeometrien für die Hydroxoadduktstrukturen verbrückend koordinierenden Hydroxidliganden waren im Gegensatz zu den Wassermolekülen bei **b**, auch nach der Optimierung verbrückend zwischen beiden Metallatomen gebunden (vgl. Abbildung 4.2.1.5 und Tabelle 4.2.1.4)



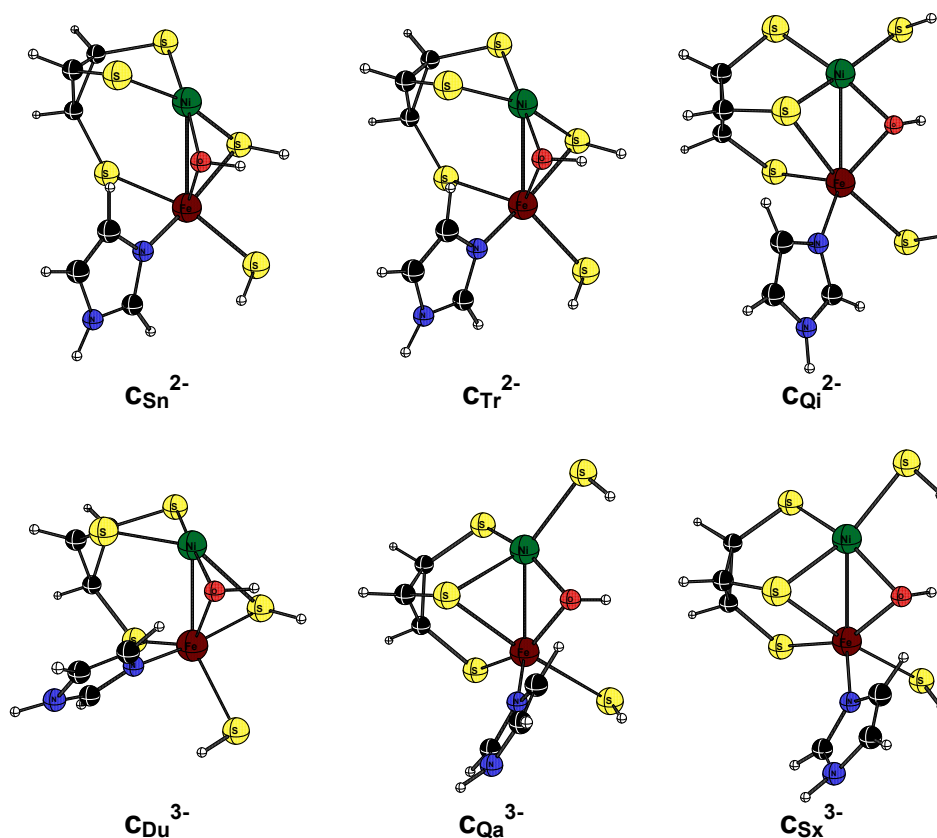


Abbildung 4.2.1.5 Optimierte Hydroxoadduktstrukturen **c** des dinuklearen Komplexes für verschiedene Gesamtladungen und Multiplizitäten.

Tabelle 4.2.1.4 Ausgewählte Geometrieparameter^{a)} für das Hydroxoaddukt **c** des dinuklearen CODH C-Clustermodells

	Ni-Fe	Fe-S1	Fe-S2	Fe-S4	Fe-S5	Ni-OH	Fe-OH
c_{Du}⁻	2,558	2,300	3,939	2,363	2,291	1,959	1,979
c_{Qa}⁻	2,519	2,326	3,555	2,414	2,303	1,958	2,134
c_{Sx}⁻	2,569	2,336	2,768	4,095	2,383	1,958	2,032
c_{Sn}²⁻	2,700	2,423	4,122	2,413	2,310	1,938	1,958
c_{Tr}²⁻	2,617	2,466	3,949	2,371	2,362	1,955	2,169
c_{Qi}²⁻	2,764	2,349	2,724	4,428	2,557	1,944	2,042
c_{Du}³⁻	2,548	2,521	3,677	2,361	2,450	2,113	2,070
c_{Qa}³⁻	2,622	2,410	2,600	4,795	2,669	2,026	2,086
c_{Sx}³⁻	2,672	2,405	2,657	4,869	2,654	2,076	2,079

	S2-Ni-S4	S4-Fe-S2	S3-Ni-S4	S4-Fe-S5	Fe-Ni-OH	S2-Ni-OH
\mathbf{c}_{Du}^-	162,7	87,2	88,0	88,5	49,8	91,5
\mathbf{c}_{Qa}^-	154,4	92,9	90,8	92,4	55,2	88,2
\mathbf{c}_{Sx}^-	170,2	79,8	91,3	96,4	51,2	86,0
\mathbf{c}_{Sn}^{2-}	165,7	83,8	91,1	90,6	46,4	90,5
\mathbf{c}_{Tr}^{2-}	161,6	86,7	89,8	92,8	54,3	90,0
\mathbf{c}_{Qi}^{2-}	169,0	75,2	91,9	100,5	47,6	87,4
\mathbf{c}_{Du}^{3-}	148,5	102,6	92,2	94,4	51,7	95,0
\mathbf{c}_{Qa}^{3-}	146,0	71,7	99,5	102,9	51,4	88,8
\mathbf{c}_{Sx}^{3-}	142,7	68,7	101,3	105,3	50,0	89,8

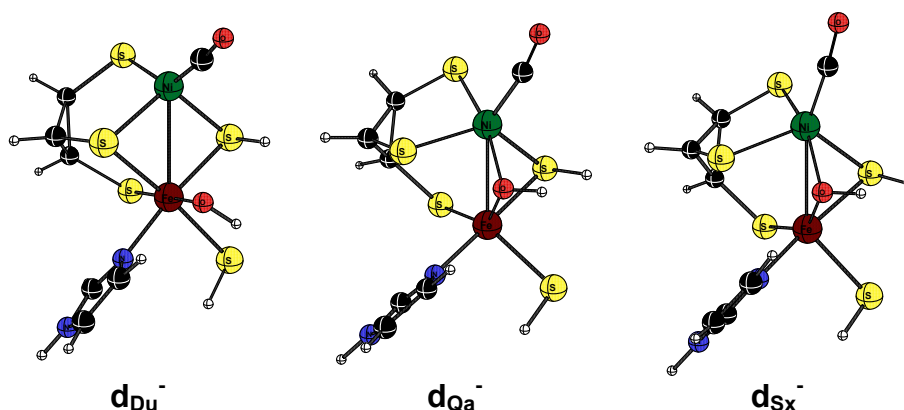
a) Abstände in Å, Winkel in Grad

In den Strukturen \mathbf{c}_{Du}^- , \mathbf{c}_{Qa}^- , \mathbf{c}_{Sn}^{2-} , \mathbf{c}_{Tr}^{2-} und \mathbf{c}_{Du}^{3-} ist jeweils der Hydrogensulfid-Schwefel wie der Hydroxyligand verbrückend zwischen den Metallzentren gebunden. In den Strukturen \mathbf{c}_{Sx}^- , \mathbf{c}_{Qi}^{2-} , \mathbf{c}_{Qa}^{3-} und \mathbf{c}_{Sx}^{3-} verbrückt jeweils das S2 Atom. Diese beiden Gruppen von Strukturen weisen untereinander eine große Ähnlichkeit in ihrer Geometrie auf.

Der Winkel S2-Ni-OH ist zwischen den verschiedenen Strukturen mit Werten zwischen $86,0^\circ$ bis $95,0^\circ$ recht ähnlich. Die Metall-Metall-Abstände variieren zwischen 2,519 Å und 2,764 Å.

Der Hydroxycarbonylkomplex

Zu den optimierten Geometrien von **c** wurden CO Moleküle als Nickelliganden addiert. Auch nach der Geometrieoptimierung ist der CO-Ligand am Nickel koordiniert (vgl. Abbildung 4.2.1.6 und Tabelle 4.2.1.5).



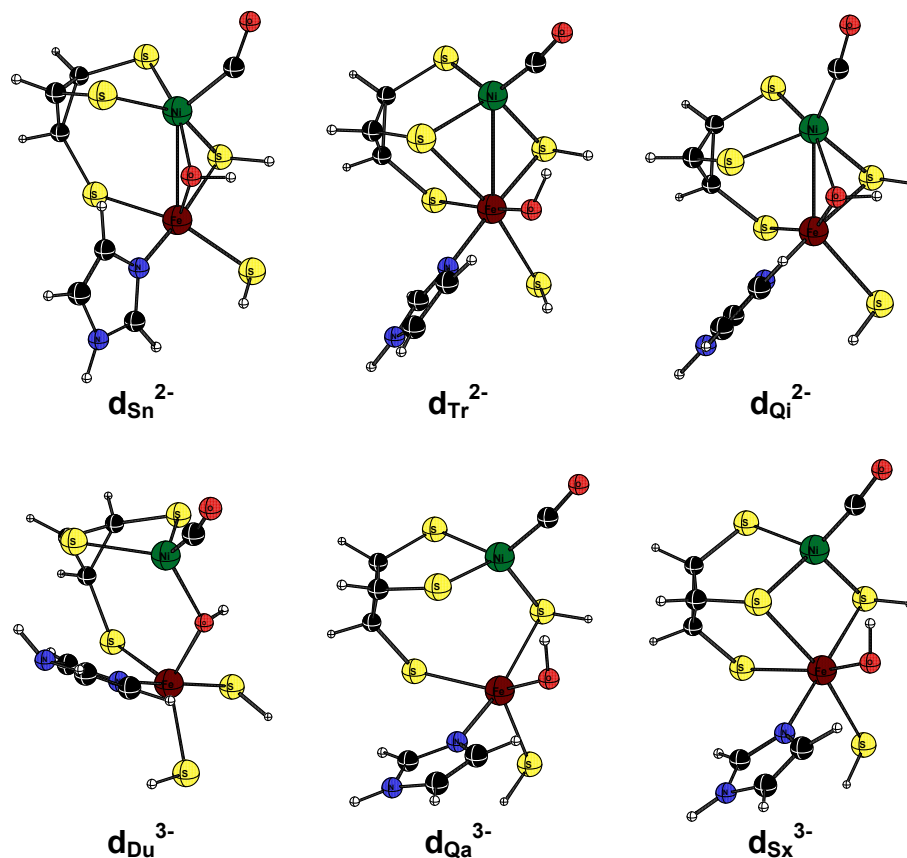


Abbildung 4.2.1.6 Optimierte Hydroxo-Carbonyl-Adduktstrukturen **d** des dinuklearen Komplexes für verschiedene Gesamtladungen und Multiplizitäten.

Tabelle 4.2.1.5 Ausgewählte Geometrieparameter^{a)} für das Hydroxo-CO-Addukt **d** des dinuklearen CODH C-Clustermodells

	Ni-Fe	Fe-S1	Fe-S2	Ni-S4	Fe-S4	Ni-OH	Fe-OH	Ni-CO
d_{Du}^{-}	2,845	2,274	2,371	2,276	2,325	3,368	1,883	1,771
d_{Qa}^{-}	2,666	2,415	3,089	2,519	2,272	1,979	2,109	1,818
d_{Sx}^{-}	2,655	2,328	2,929	2,432	2,335	2,189	2,036	1,805
d_{Sn}^{2-}	2,816	2,401	4,080	2,375	2,343	2,006	1,929	1,949
d_{Tr}^{2-}	2,902	2,430	2,820	2,327	2,285	3,322	1,896	1,761
d_{Qi}^{2-}	2,636	2,406	2,933	2,469	2,295	2,251	2,019	1,791
d_{Du}^{3-}	3,571	2,493	4,553	4,930	2,386	2,073	1,952	1,762
d_{Qa}^{3-}	3,436	2,570	3,548	2,400	2,694	3,568	1,961	1,758
d_{Sx}^{3-}	3,116	2,573	2,818	2,418	2,572	3,451	1,982	1,748

	S2-Ni-S4	S4-Fe-S2	S3-Ni-S4	S4-Fe-S5	Fe-Ni-OH	S2-Ni-OH	Fe-Ni-CO	Ni-C-O
d_{Du}^-	106,1	102,6	103,1	84,0	34,0	59,7	115,5	175,3
d_{Qa}^-	123,5	103,0	91,6	89,8	51,4	81,1	146,1	170,5
d_{Sx}^-	122,4	104,1	87,9	86,7	48,6	79,0	153,2	172,9
d_{Sn}^{2-}	150,6	85,4	88,5	91,0	43,2	89,0	128,1	139,5
d_{Tr}^{2-}	113,5	98,8	96,9	90,1	34,7	69,4	122,1	171,0
d_{Qi}^{2-}	121,7	106,6	90,4	88,9	48,0	78,5	152,5	171,8
d_{Du}^{3-}	115,1	127,8	73,2	88,5	26,6	124,8	127,0	167,3
d_{Qa}^{3-}	124,0	83,1	96,9	100,0	32,4	72,9	125,9	172,1
d_{Sx}^{3-}	113,1	95,3	98,6	94,2	34,7	64,1	129,4	173,8

a) Abstände in Å, Winkel in Grad

Hierbei variieren die Bindungslängen der Nickel-Kohlenstoff-Bindung von 1,748 Å in d_{Sx}^{3-} bis 1,949 Å in d_{Sn}^{2-} . Die Röntgenstrukturdaten von Darnault et al.^[27] weisen hier einen Wert von 1,726 Å auf. In den Strukturen d_{Qa}^- , d_{Sx}^- , d_{Sn}^{2-} , d_{Qi}^{2-} und d_{Du}^{3-} bleibt der Hydroxyligand verbrückend zwischen dem Nickel- und dem Eisenatom gebunden. Bei d_{Du}^- , d_{Tr}^{2-} , d_{Qa}^{3-} und d_{Sx}^{3-} ist der Hydroxyligand mit Bindungslängen von 1,883 Å bis 1,982 Å nur an das Eisenatom gebunden. Die Metall-Metall-Abstände werden durch die Koordination des Kohlenstoffmonoxids aufgeweitet, lediglich bei der Struktur des dianionischen Quintetts (d_{Qi}^{2-}) verkürzt sich der Abstand von 2,764 Å in c_{Qi}^{2-} auf 2,636 Å.

In der zweifach negativ geladenen Singulettstruktur D_{Sn}^{2-} ist der Carbonylligand nicht linear, sondern mit 139,5° leicht gewinkelt an das Nickelatom gebunden, in allen anderen Strukturen dagegen schwankt dieser Wert um 170° (167,3° - 175,3°). In der Röntgenstruktur von Drennan et al.^[26] ist das Kohlenstoffmonoxidmolekül mit 145,2° jedoch ähnlich der Struktur D_{Sn}^{2-} abgewinkelt.

Die in c_{Sx}^- , c_{Qi}^{2-} , c_{Qa}^{3-} und c_{Sx}^{3-} nur an das Nickelatom gebundenen S4H⁻ Liganden sind in den entsprechenden Strukturen d_{Sx}^- , d_{Qi}^{2-} , d_{Qa}^{3-} und d_{Sx}^{3-} wieder verbrückend an die Metallzentren gebunden. Beim Übergang der Struktur c_{Du}^{3-} zu d_{Du}^{3-} dagegen wird der ehemals verbrückende S4H⁻ Ligand nun ausschließlich vom Eisenatom koordiniert.

Der Carboxylkomplex

Als nächstes wurden Isomere zu **d** berechnet, in denen die Hydroxy- an die Carbonylgruppe addiert ist. Die entstandene Carboxylgruppe ist an das Nickel-Atom koordiniert. Die Isomerisierung **d** \rightarrow **e** ergibt Strukturen, die diese Vorgabe erfüllen (vgl. Abbildung 4.2.1.7 und Tabelle 4.2.1.6).

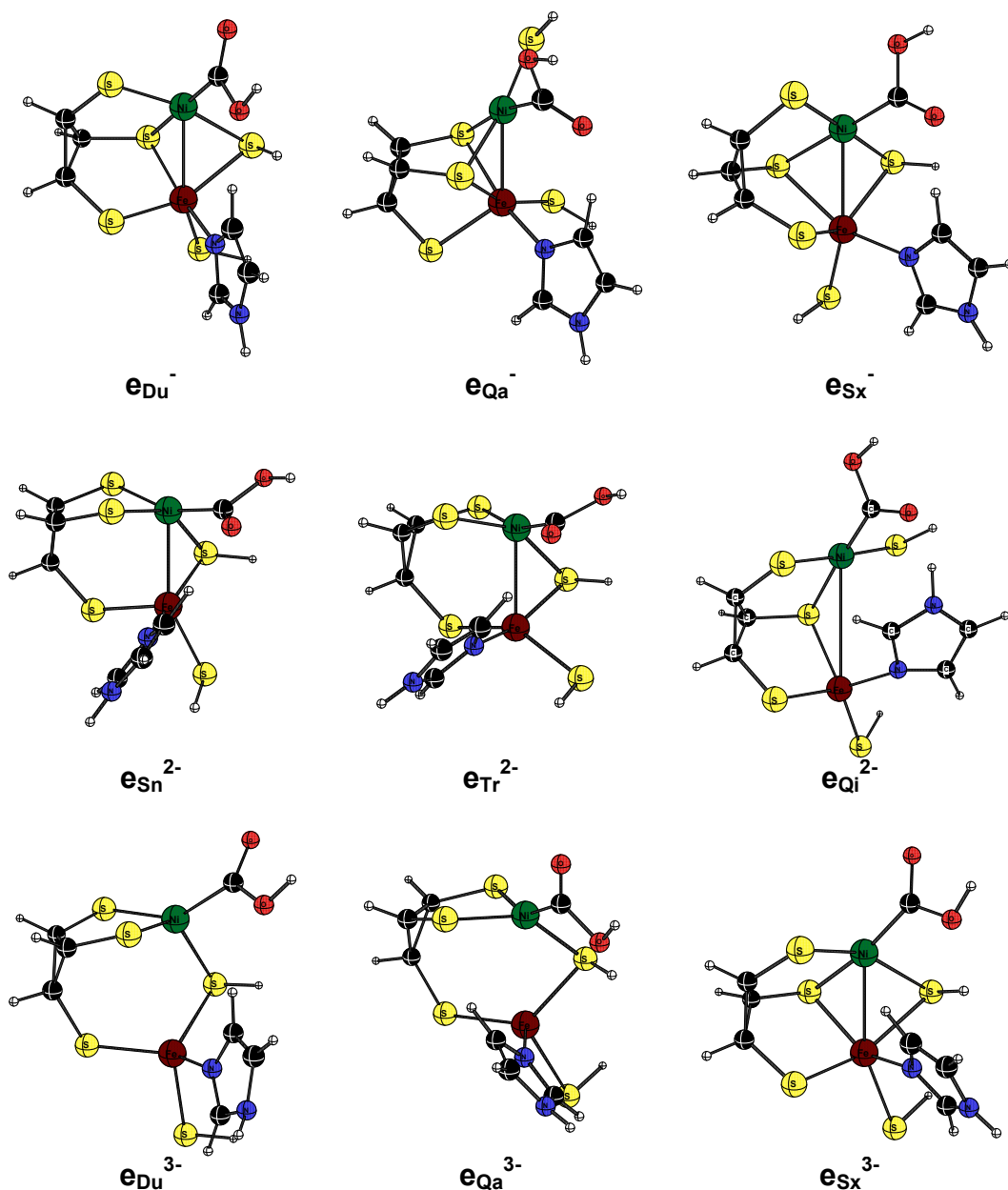


Abbildung 4.2.1.7 Optimierte COOH-Adduktstrukturen **e** des dinuklearen Komplexes für verschiedene Gesamtladungen und Multiplizitäten.

Tabelle 4.2.1.6 Ausgewählte Geometrieparameter^{a)} für das COOH-Addukt
e des dinuklearen CODH C-Clustermodells

	Ni-Fe	Fe-S1	Fe-S2	Ni-S4	Fe-S4	Fe-S5	Ni-COOH	Fe-COOH	HO-CO
e_{Du}^-	2,610	2,200	3,989	2,287	2,368	2,253	1,892	4,054	1,462
e_{Qa}^-	2,699	2,379	2,400	2,215	4,433	2,268	1,877	3,911	1,432
e_{Sx}^-	2,717	2,360	4,262	2,281	2,568	2,374	1,892	4,022	1,432
e_{Sn}^-	2,582	2,245	3,416	2,280	2,352	2,253	1,905	3,252	1,476
e_{Tr}^{2-}	2,677	2,318	3,624	2,282	2,350	2,320	1,896	3,291	1,477
e_{Qi}^{2-}	3,773	2,322	4,336	2,287	4,546	2,381	1,872	5,316	1,429
e_{Du}^{3-}	3,653	2,333	4,007	2,377	2,434	2,519	1,973	4,979	1,492
e_{Qa}^{3-}	3,169	2,391	4,086	2,311	2,417	2,607	1,904	4,376	1,511
e_{Sx}^{3-}	2,747	2,462	3,897	2,600	2,674	2,613	1,959	4,386	1,506

	S2-Ni-S4	S4-Fe-S2	S3-Ni-S4	S4-Fe-S5	Fe-Ni-COOH	O-C-OH
e_{Du}^-	168,0	85,3	82,9	100,8	127,7	116,0
e_{Qa}^-	170,9	75,7	93,4	86,1	116,3	116,6
e_{Sx}^-	180,0	78,2	87,0	112,4	120,5	116,7
e_{Sn}^-	146,3	95,2	89,1	94,7	91,6	112,8
e_{Tr}^{2-}	149,0	91,0	89,5	92,0	90,4	113,0
e_{Qi}^{2-}	177,2	61,6	88,8	112,5	138,2	112,6
e_{Du}^{3-}	120,3	74,7	102,6	115,9	121,6	111,6
e_{Qa}^{3-}	144,6	80,7	89,5	104,7	117,0	110,5
e_{Sx}^{3-}	157,4	94,0	83,6	94,4	136,9	110,8

a) Abstände in Å, Winkel in Grad

Die Bindungslängen $d(\text{Ni-COOH})$ liegen dabei zwischen 1,896 Å und 1,973 Å. Der erweiterte Metall-Metall-Abstand in d_{Du}^{3-} ($d(\text{Ni-Fe}) = 3,571$ Å) steigt in e_{Du}^{3-} auf 3,653 Å an, wobei der in e_{Du}^{3-} an das Eisen gebundene $S4H^-$ Ligand hier wieder die Metallzentren verbrückt. Dagegen sinkt der in d_{Qa}^{3-} große Abstand der Metalle von 3,436 Å auf 3,169 Å ab. Die Strukturen e_{Du}^- , e_{Sx}^- , und e_{Sx}^{3-} weisen jeweils eine Verbrückung durch S2 und S4 auf, dagegen sind die Strukturen e_{Sn}^- , e_{Tr}^{2-} , e_{Du}^{3-} und e_{Qa}^{3-} nur durch das Schwefelatom S4 verbrückt. Einen Sonderfall stellt die Struktur e_{Qa}^- dar. Hier verbrückt das Schwefelatom S2 die beiden Metallatome, wohingegen das Schwefelatom S4 nur an das Nickelatom gebunden ist.

Der verbrückende Carboxylkomplex

Es wurden auch alternative Strukturen e_b berechnet (vgl. Abbildung 4.2.1.8 und Tabelle 4.2.1.7), in denen die Carboxylgruppe verbrückend mit ihrem Kohlenstoffatom am Nickelatom und dem protonierten Sauerstoffatom am

Eisenatom gebunden ist. Diese könnten die unmittelbaren Produktstrukturen des Hydroxo-Angriffs an den Carbonylliganden darstellen.

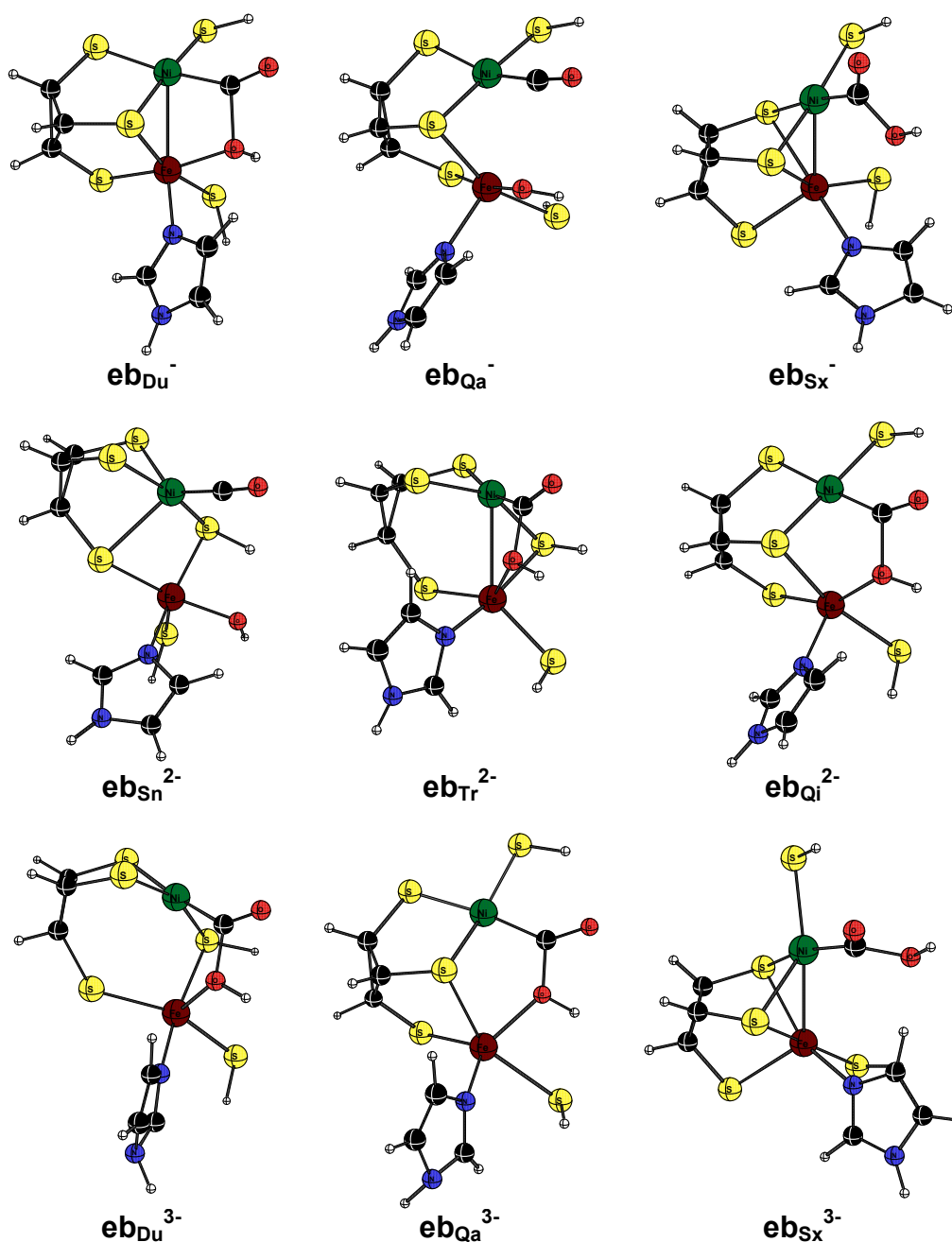


Abbildung 4.2.1.8 Optimierte alternative COOH-Adduktstrukturen **eb** des dinuklearen Komplexes für verschiedene Gesamtladungen und Multiplizitäten.

Tabelle 4.2.1.7 Ausgewählte Geometrieparameter^{a)} für das alternative COOH-Addukt **eb** des dinuklearen CODH C-Clustermodells

	Ni-Fe	Fe-S1	Fe-S2	Ni-S4	Fe-S4	Ni-COOH	Fe-OHCO	HO-CO
eb_{Du}⁻	2,645	2,171	2,294	2,248	4,191	1,873	1,999	1,702
eb_{Qa}⁻	3,032	2,260	2,399	2,274	4,711	1,774	1,893	2,976
eb_{Sx}⁻	2,617	2,371	2,572	2,215	4,212	1,892	3,667	1,445
eb_{Sn}²⁻	3,028	2,309	4,813	2,324	2,263	1,768	1,965	4,007
eb_{Tr}²⁻	2,847	2,428	3,881	2,264	2,349	1,875	2,195	1,519
eb_{Qi}²⁻	3,160	2,359	2,681	2,284	4,835	1,867	2,071	1,666
eb_{Du}³⁻	3,202	2,396	4,605	2,250	2,384	1,872	2,289	1,508
eb_{Qa}³⁻	3,631	2,385	2,674	2,312	5,660	1,890	2,137	1,506
eb_{Sx}³⁻	2,937	2,458	2,686	2,468	5,167	1,945	4,433	1,548

	S2-Ni-S4	S4-Fe-S2	S3-Ni-S4	S4-Fe-S5	Fe-Ni-COOH	O-C-OH	S2-Ni-COOH
eb_{Du}⁻	172,5	82,8	87,6	83,3	79,6	112,2	90,3
eb_{Qa}⁻	173,4	71,5	85,0	86,8	82,1	89,9	94,3
eb_{Sx}⁻	175,4	78,9	91,2	76,7	113,5	117,7	89,1
eb_{Sn}²⁻	164,3	72,1	82,9	96,6	103,9	106,7	137,4
eb_{Tr}²⁻	149,8	85,1	90,3	93,8	77,3	114,9	91,9
eb_{Qi}²⁻	178,9	67,6	87,2	103,8	74,7	110,6	90,9
eb_{Du}³⁻	159,0	71,2	87,1	87,1	75,1	114,0	92,3
eb_{Qa}³⁻	167,7	52,7	89,7	110,0	66,6	113,9	90,6
eb_{Sx}³⁻	137,4	61,7	95,3	119,7	114,5	109,5	100,5

a) Abstände in Å, Winkel in Grad

Die verbrückenden Strukturen weisen eine leicht vergrößerte C–OH Bindungslänge auf, diese liegt hier zwischen 1,506 Å und 1,666 Å und bei den einfach koordinierten Strukturen des Typ **e** zwischen 1,476 Å und 1,511 Å. In den Strukturen **eb_{Qa}⁻** und **eb_{Sn}²⁻** konnten keine Strukturen optimiert werden, in denen die Carboxylgruppe verbrückend koordiniert. Während der Optimierung bildeten sich statt dessen Strukturen heraus, in denen der Hydroxyligand an das Eisenatom und der Carbonyligand an das Nickelatom koordiniert ist (**eb_{Qa}⁻**: d(C–OH) = 2,976 Å; **eb_{Sn}²⁻**: d(C–OH) = 4,007 Å).

Der Carboxylatkomplex

Die Deprotonierung der **eb** Spezies führt jeweils zu Strukturen **f**, in denen das CO₂ mit dem Kohlenstoff am Nickel und mit einem Sauerstoffatom am Eisen gebunden ist (vgl. Abbildung 4.2.1.9 und Tabelle 4.2.1.8).

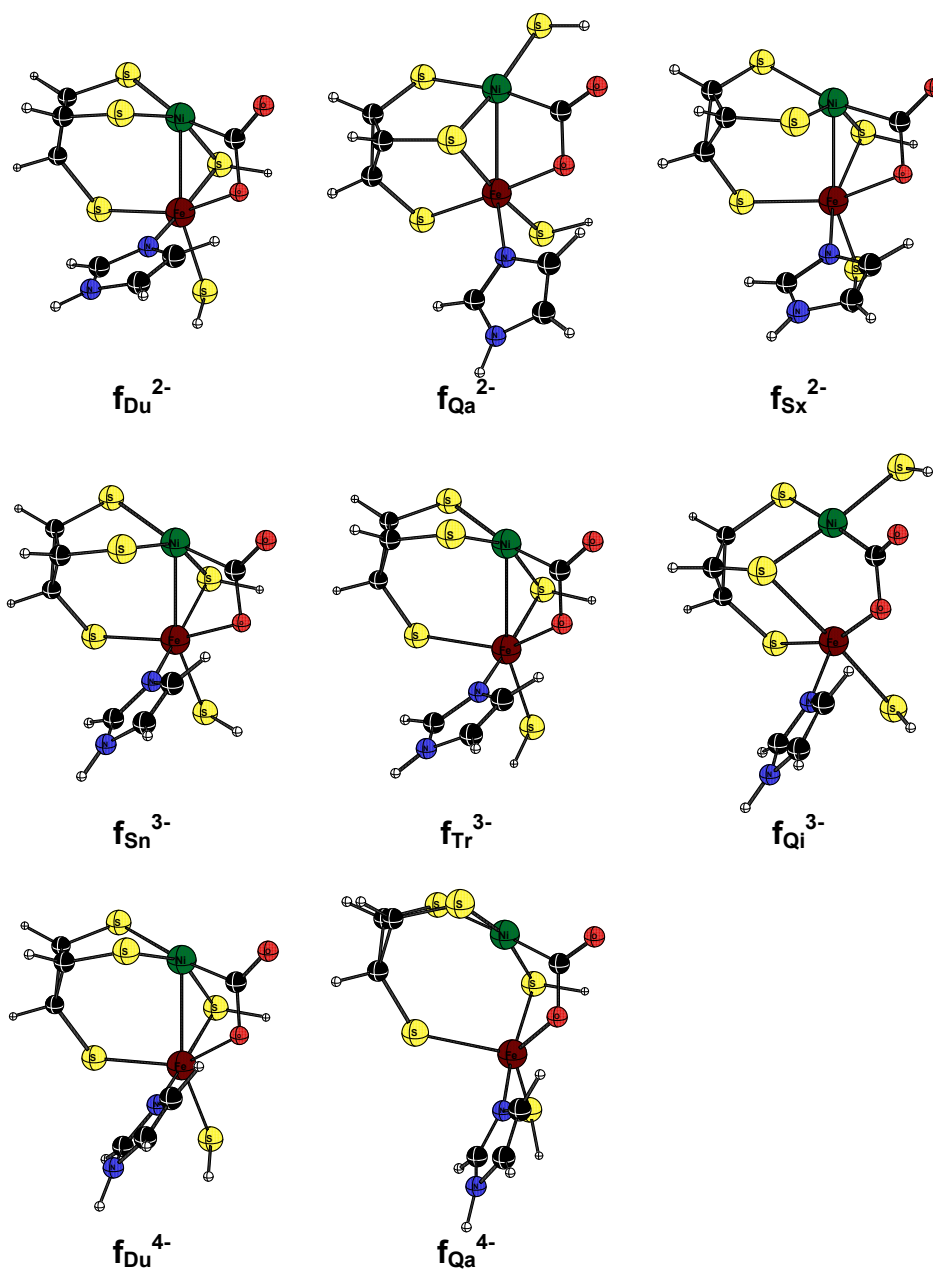


Abbildung 4.2.1.9 Optimierte CO_2 -Adduktstrukturen des dinuklearen Komplexes **f** für verschieden Gesamtladungen und Multiplizitäten.

Tabelle 4.2.1.8 Ausgewählte Geometrieparameter^{a)} für das CO₂-Addukt **f** des dinuklearen CODH C-Clustermodells

	Ni-Fe	Fe-S1	Fe-S2	Ni-S4	Fe-S4	Ni-CO ₂	Fe-OCO	O ^{Fe} -CO	O ^{Fe} C-O
f_{Du}²⁻	2,460	2,398	3,344	2,279	2,350	1,935	2,017	1,353	1,274
f_{Qa}²⁻	2,660	2,253	2,366	2,245	4,551	1,948	1,982	1,371	1,272
f_{Sx}²⁻	2,521	2,410	2,999	2,267	2,748	1,934	2,137	1,342	1,272
f_{Sn}³⁻	2,511	2,351	3,380	2,279	2,417	1,936	2,054	1,349	1,290
f_{Tr}³⁻	2,723	2,507	3,763	2,267	2,383	1,918	2,042	1,362	1,287
f_{Qi}³⁻	3,033	2,408	2,778	2,302	4,755	1,926	1,995	1,376	1,284
f_{Du}⁴⁻	2,709	2,468	3,651	2,260	2,413	1,909	2,047	1,356	1,288
f_{Qa}⁴⁻	3,090	2,612	4,541	2,241	2,398	1,909	2,026	1,369	1,289

	S2-Ni-S4	S4-Fe-S2	S3-Ni-S4	S4-Fe-S5	Fe-Ni-CO ₂	O-C-O	S2-Ni-CO ₂
f_{Du}²⁻	148,4	97,9	93,1	95,3	72,2	125,6	90,9
f_{Qa}²⁻	165,3	73,2	92,4	99,5	73,0	122,3	86,8
f_{Sx}²⁻	146,7	98,3	96,0	88,0	75,2	127,5	86,4
f_{Sn}³⁻	149,1	96,1	92,0	95,7	72,1	124,5	92,3
f_{Tr}³⁻	152,4	88,4	92,6	95,8	71,4	122,5	90,0
f_{Qi}³⁻	171,0	68,9	92,0	113,3	68,3	120,6	87,0
f_{Du}⁴⁻	149,8	89,8	93,0	91,8	71,3	122,7	90,3
f_{Qa}⁴⁻	163,3	73,0	88,6	88,5	67,4	120,8	90,9

a) Abstände in Å, Winkel in Grad

Der Abstand der beiden Metallatome steigt bei diesem Reaktionsschritt jeweils um 0,1 Å bis 0,5 Å an. Bei dem Übergang **eb_{Sx}⁻** → **f_{Sx}²⁻** sowie **eb_{Qa}³⁻** → **f_{Qa}⁴⁻** wird die S4H⁻ Gruppe wieder verbrückend zwischen den Metallzentren gebunden, beim Übergang von **eb_{Qi}²⁻** → **f_{Qi}³⁻** sowie **eb_{Qa}⁻** → **f_{Qa}²⁻** bleibt der Ligand dagegen nur an das Nickelatom gebunden. Auch für die **f_{Qa}²⁻** und die **f_{Sn}³⁻** Spezies konnten im Gegensatz zu denen des Typs **eb** hier Strukturen gefunden werden.

In den Strukturen des Typs **f** ist ein deutlicher Unterschied in der Bindungslänge zwischen den zwei C–O Bindungen zu sehen. Die Bindung zwischen dem Kohlenstoffatom und dem zusätzlich durch das Eisen koordinierten Sauerstoffatom ist um 0,1 – 0,5 Å länger. Dies weist, wie der C–O–C-Bindungswinkel von 120° – 128° darauf hin, dass in diesen Strukturen eigentlich keine CO₂-Einheiten sondern kovalent gebundene Carboxylate vorliegen.

Der Hydrid-Carboxylatkomplex

Alternativ wurden Strukturen berechnet, in denen ein Hydrid die Metallatome zusätzlich verbrückt (vgl. Abbildung 4.2.1.10 und Tabelle 4.2.1.9). Solche Strukturen könnten als Intermediate relevant sein, wenn das COOH gebundene Proton nicht an die Umgebung (d.h. das Solvens) abgegeben, sondern durch den Cluster gebunden wird.

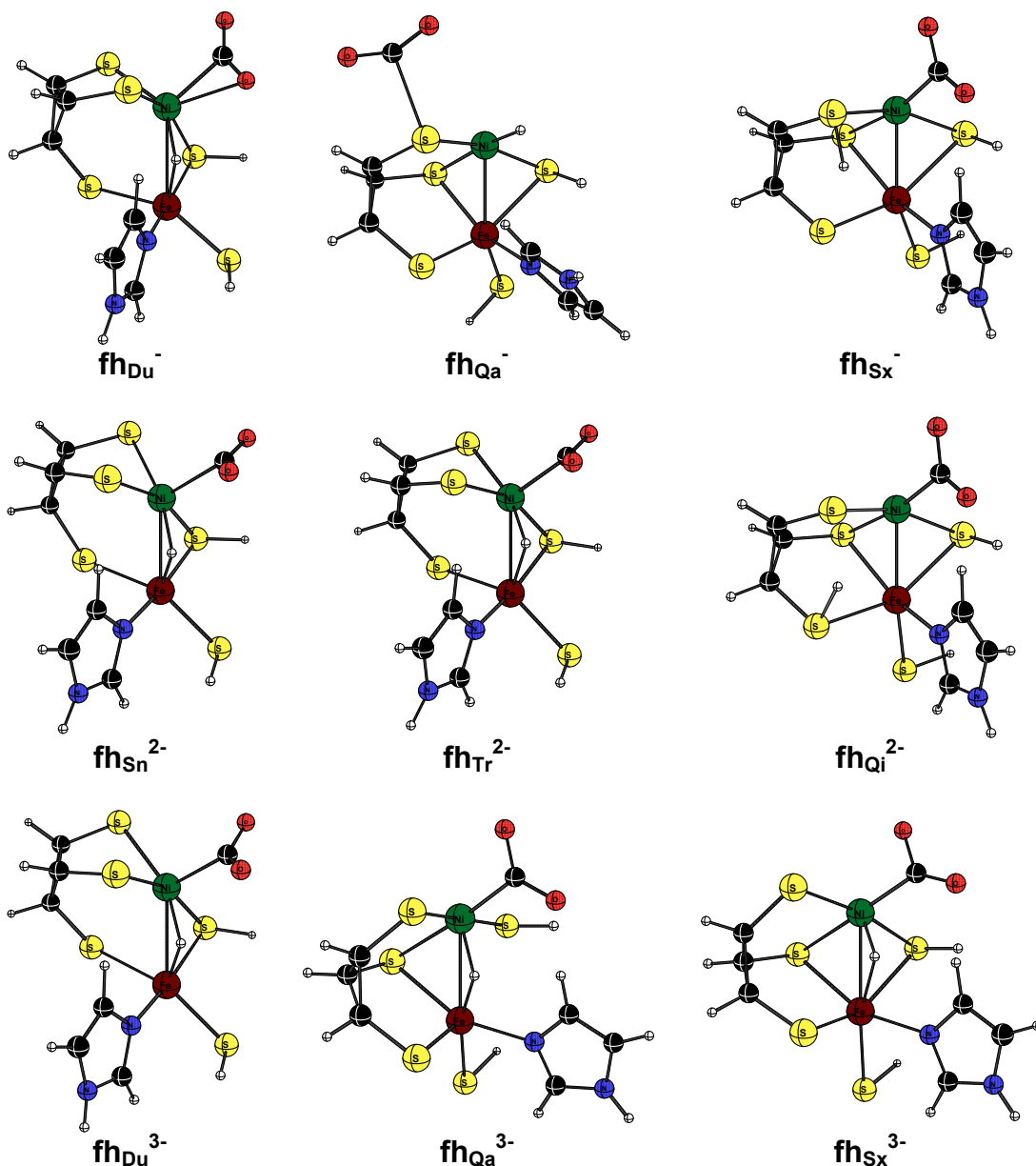


Abbildung 4.2.1.10 Optimierte CO₂-Adduktstrukturen des dinuklearen Komplexes **fh** mit verbrückendem Hydrid für verschiedene Gesamtladungen und Multiplizitäten.

Tabelle 4.2.1.9 Ausgewählte Geometrieparameter^{a)} für das CO₂-Addukt **fh** mit verbrückendem Hydrid des dinuklearen CODH C-Clustermodells

	Ni-Fe	Fe-S1	Fe-S2	Ni-S4	Fe-S4	Ni-CO ₂	Ni-H	Fe-H	
fh_{Du}⁻	2,672	2,243	3,811	2,298	2,322	2,056	1,744	1,591	
fh_{Qa}⁻	2,582	2,243	3,841	2,238	2,476	3,838	1,495	3,552	S2-CO ₂ 2,451
fh_{Sx}⁻	2,537	2,470	3,691	2,275	2,605	1,960	2,715	3,041	S2-H 1,425
fh_{Sn}²⁻	2,525	2,398	3,868	2,268	2,278	2,080	1,758	1,578	
fh_{Tr}²⁻	2,603	2,380	3,817	2,318	2,313	2,079	1,589	1,803	
fh_{Qi}²⁻	2,577	2,663	3,790	2,311	2,550	1,946	2,954	2,823	S1-H 1,479
fh_{Du}³⁻	2,669	2,445	3,965	2,354	2,323	2,020	1,704	1,647	
fh_{Qa}³⁻	2,809	2,389	4,109	2,339	3,075	1,980	1,612	1,709	
fh_{Sx}³⁻	2,684	2,439	4,237	2,678	2,753	1,941	1,525	2,012	

	S2-Ni-S4	S4-Fe-S2	S3-Ni-S4	S4-Fe-S5	Fe-Ni-CO ₂	O-C-O	S2-Ni-CO ₂	Ni-H-Fe
fh_{Du}⁻	155,5	90,1	99,6	91,4	131,7	145,7	102,9	106,4
fh_{Qa}⁻	164,3	85,1	85,3	98,9	138,0	150,5	36,5	39,6
fh_{Sx}⁻	158,5	89,9	91,3	99,6	133,1	138,9	88,9	51,9
fh_{Sn}²⁻	161,0	90,8	99,3	93,6	120,3	139,3	97,3	98,2
fh_{Tr}²⁻	158,0	91,0	97,8	92,8	122,9	138,7	94,6	100,0
fh_{Qi}²⁻	160,7	89,0	88,4	112,0	131,6	132,4	90,2	52,9
fh_{Du}³⁻	159,7	89,9	101,5	93,6	119,4	133,1	93,6	105,6
fh_{Qa}³⁻	180,0	78,5	87,9	103,5	129,5	129,4	90,2	115,5
fh_{Sx}³⁻	168,1	91,3	79,8	100,1	126,2	130,6	99,6	97,8

a) Abstände in Å, Winkel in Grad

Nur in den Strukturen **fh_{Du}⁻**, **fh_{Sn}²⁻**, **fh_{Tr}²⁻**, **fh_{Du}³⁻**, **fh_{Qa}³⁻** und **fh_{Sx}³⁻** konvergierten die Startgeometrien zu Spezies, in denen das Hydrid verbrückend zwischen den Metallen verbleibt und der Metall-Hydridabstand zwischen 1,5 Å und 2,0 Å liegt. In der Struktur **fh_{Qa}⁻** bildete sich eine Geometrie heraus, in der das Hydrid ausschließlich an das Nickelatom und das Kohlenstoffdioxid über sein Kohlenstoffatom an das Schwefelatom S3 gebunden ist. In **fh_{Sx}⁻** bindet das Hydrid nach der Optimierung an das Schwefelatom S2 und in **fh_{Qi}²⁻** an das Schwefelatom S1.

Das Kohlenstoffdioxid koordiniert in allen Strukturen mit Ausnahme von **fh_{Qa}⁻** an das Nickelatom mit Bindungslängen von 1,9 Å und 2,1 Å.

Die Bindungslängen der zwei C-O-Bindungen unterscheiden sich in den Strukturen der **fh** Spezies nicht mehr deutlich (vgl. Tabelle 4.2.1.10). Jedoch weichen die Bindungswinkel eindeutig von dem für freies CO₂ zu erwartenden Wert von 180° ab. Diese beiden Merkmale lassen darauf schließen, dass in der Spezies **fh** kein koordiniertes Kohlenstoffdioxid vorliegt, sondern vielmehr eine

durch Mesomerie stabilisierte Carboxylateinheit, die über ihr Kohlenstoffatom koordiniert ist. Diese Mesomeriestabilisierung erklärt die im Gegensatz zu denen in den Modellkomplexen **f** angeglichenen Bindungslängen.

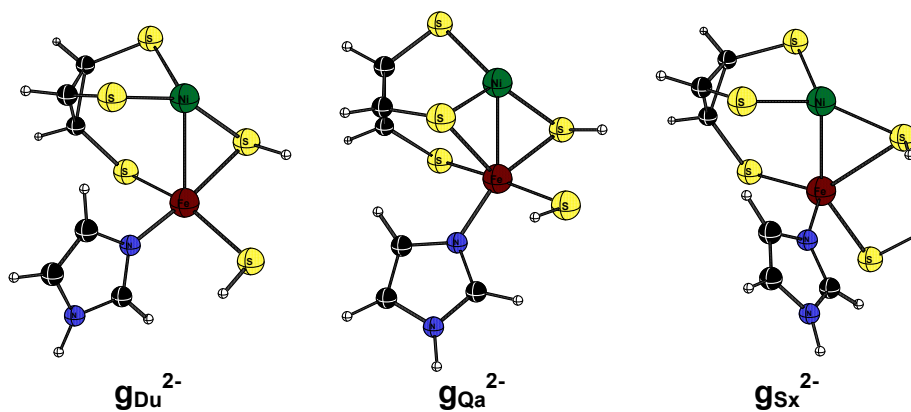
Tabelle 4.2.1.10 Geometrieparameter^{a)} der COO-Einheit für das CO₂-Addukt **fh** mit verbrückendem Hydrid des dinuklearen CODH C-Clustermodells

	O-CO	OC-O	O-C-O
fh_{Du}⁻	1,268	1,240	145,7
fh_{Qa}⁻	1,234	1,239	150,5
fh_{Sx}⁻	1,271	1,275	138,9
fh_{Sn}²⁻	1,265	1,262	139,3
fh_{Tr}²⁻	1,265	1,266	138,7
fh_{Qi}²⁻	1,292	1,287	132,4
fh_{Du}³⁻	1,281	1,283	133,1
fh_{Qa}³⁻	1,301	1,292	129,4
fh_{Sx}³⁻	1,291	1,305	130,6

a) Abstände in Å, Winkel in Grad

Der Produktkomplex

Nach Dissoziation des CO₂ bildet sich ein Produktcluster des Typs **g**, der sich durch zwei zusätzliche negative Ladungen von dem des Typs **a** unterscheidet (vgl. Abbildung 4.2.1.11 und Tabelle 4.2.1.11).



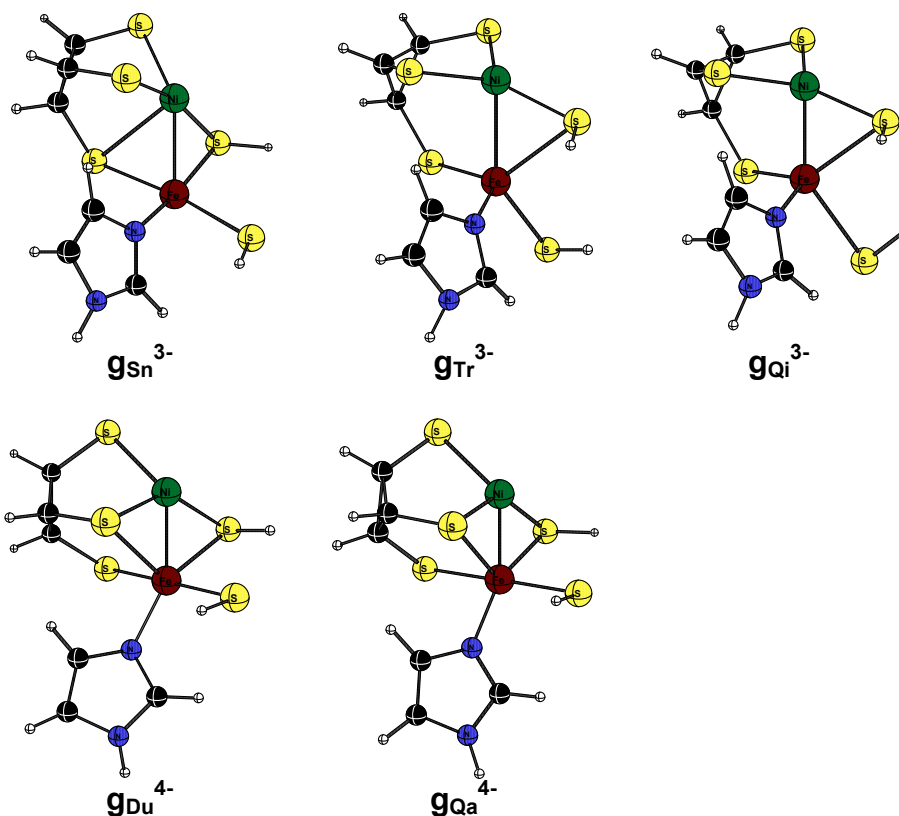


Abbildung 4.2.1.11 Optimierte Strukturen des dinuklearen Produktkomplexes **g** für verschiedene Gesamtladungen und Multiplizitäten.

Tabelle 4.2.1.11 Ausgewählte Geometrieparameter^{a)} für den Produktkomplex **g** des dinuklearen CODH C-Clustermodells

	Ni-Fe	Fe-S1	Fe-S2	Ni-S4	Fe-S4
g_{Du}^{2-}	2,675	2,372	3,643	2,254	2,342
g_{Qa}^{2-}	2,452	2,369	2,579	2,306	2,387
g_{Sx}^{2-}	2,457	2,321	3,621	2,313	2,593
g_{Sn}^{3-}	2,445	2,465	3,670	2,252	2,361
g_{Tr}^{3-}	2,697	2,362	3,829	2,298	2,707
g_{Qi}^{3-}	2,411	2,391	3,601	2,294	2,647
g_{Du}^{4-}	2,290	2,372	2,642	2,293	2,441
g_{Qa}^{4-}	2,197	2,378	2,625	2,328	2,397

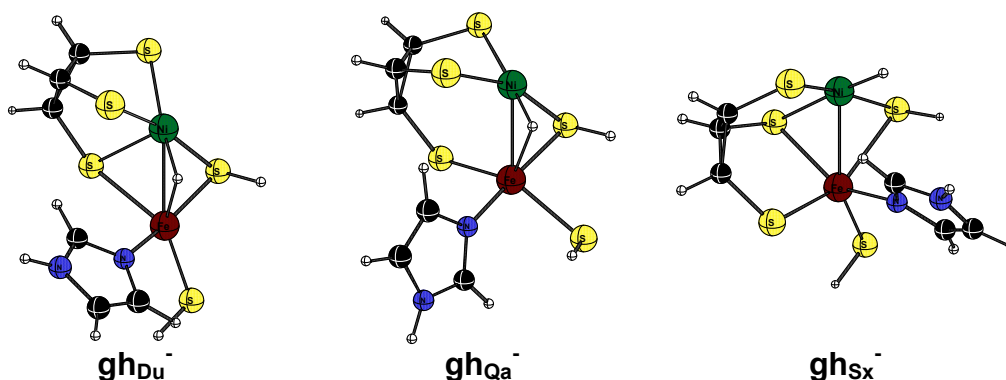
	S2-Ni-S4	S4-Fe-S2	S3-Ni-S4	S4-Fe-S5
g_{Du}^{2-}	150,6	90,9	105,2	90,9
g_{Qa}^{2-}	123,9	110,5	129,9	87,9
g_{Sx}^{2-}	146,7	88,7	117,9	94,7
g_{Sn}^{3-}	162,5	92,6	104,7	89,9
g_{Tr}^{3-}	152,0	83,8	111,6	99,1
g_{Qi}^{3-}	152,5	89,4	111,9	94,4
g_{Du}^{4-}	134,2	112,8	118,7	88,8
g_{Qa}^{4-}	135,2	116,9	114,8	89,9

Ähnlich zu denen des Typs **a**, bilden sich auch bei **g** zwei Gruppen von Strukturen heraus, die sich in der Art der Verbrückung der Metallatome unterscheiden. Die Strukturen $\mathbf{g_{Qa}^{2-}}$, $\mathbf{g_{Du}^{4-}}$ und $\mathbf{g_{Qa}^{4-}}$ werden durch die beiden Schwefelatome S2 und S4 verbrückt, während in den Strukturen $\mathbf{g_{Du}^{2-}}$, $\mathbf{g_{Sx}^{2-}}$, $\mathbf{g_{Tr}^{3-}}$ und $\mathbf{g_{Qi}^{3-}}$ nur das Schwefelatom S4 verbrückt. Eine Ausnahme bildet die Struktur $\mathbf{g_{Sn}^{3-}}$. Hier verbrückt neben der Thiolatgruppe S4 zusätzlich das Schwefelatom S1.

Eine Struktur für die Sextettspezies des Produktclustermodells **red2** konnte nicht optimiert werden. In mehreren Optimierungsversuchen spaltet sich der Thiolligand S5H^- ab. Die beiden anderen Spezies des **red2** Modells weisen verkürzte Metall-Metallabstände im Vergleich mit den korrespondierenden Eduktstrukturen von **a** auf. Die Abstände liegen bei 2,290 Å für $\mathbf{g_{Du}^{4-}}$ bzw. 2,197 Å für $\mathbf{g_{Qa}^{4-}}$.

Der Produkt-Hydriddkomplex

Als Alternative zu dem Produktkomplex **g** wurden Strukturen des Typs **gh** berechnet, in denen analog zu **fh** ein Hydrid die Metallatome zusätzlich verbrückt (vgl. Abbildung 4.2.1.12 und Tabelle 4.2.1.12). Sie sind als Produkt der CO_2 -Abspaltung aus den Intermediaten **fh** denkbar.



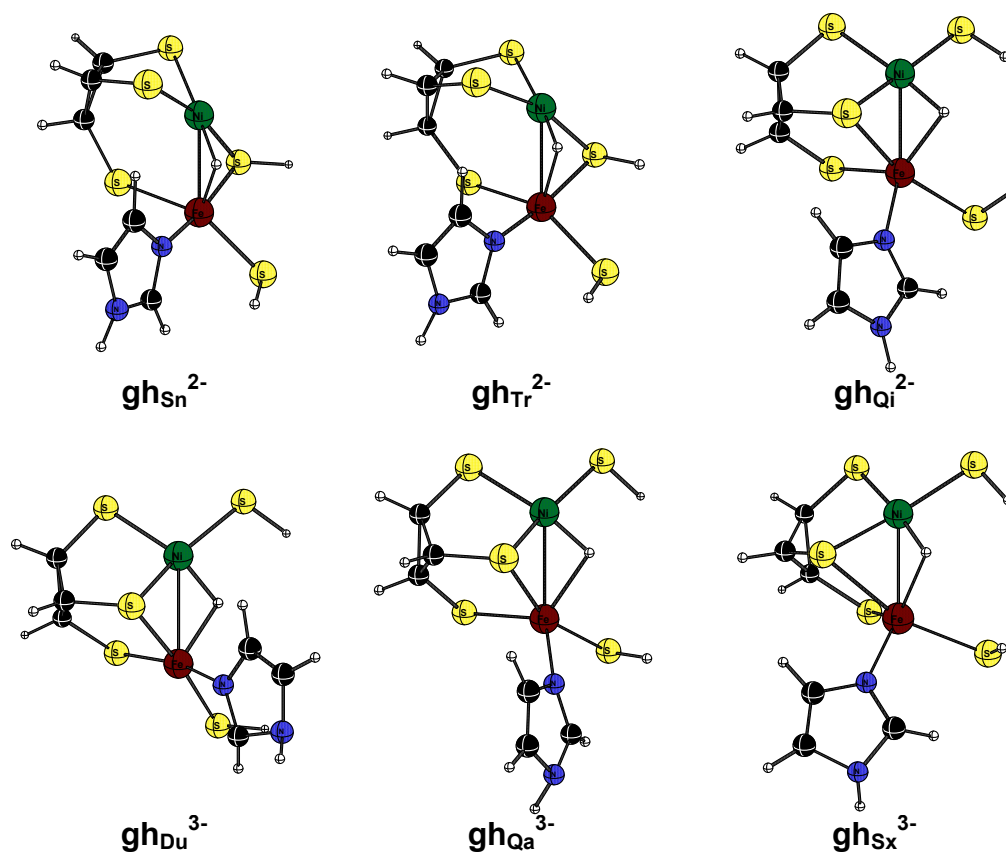


Abbildung 4.2.1.12 Optimierte Strukturen des dinuklearen Produktkomplexes **gh** mit verbrückendem Hydrid für verschiedene Gesamtladungen und Multiplizitäten.

Tabelle 4.2.1.12 Ausgewählte Geometrieparameter^{a)} für den Produktkomplex **gh** mit verbrückendem Hydrid des dinuklearen CODH C-Clustermodells

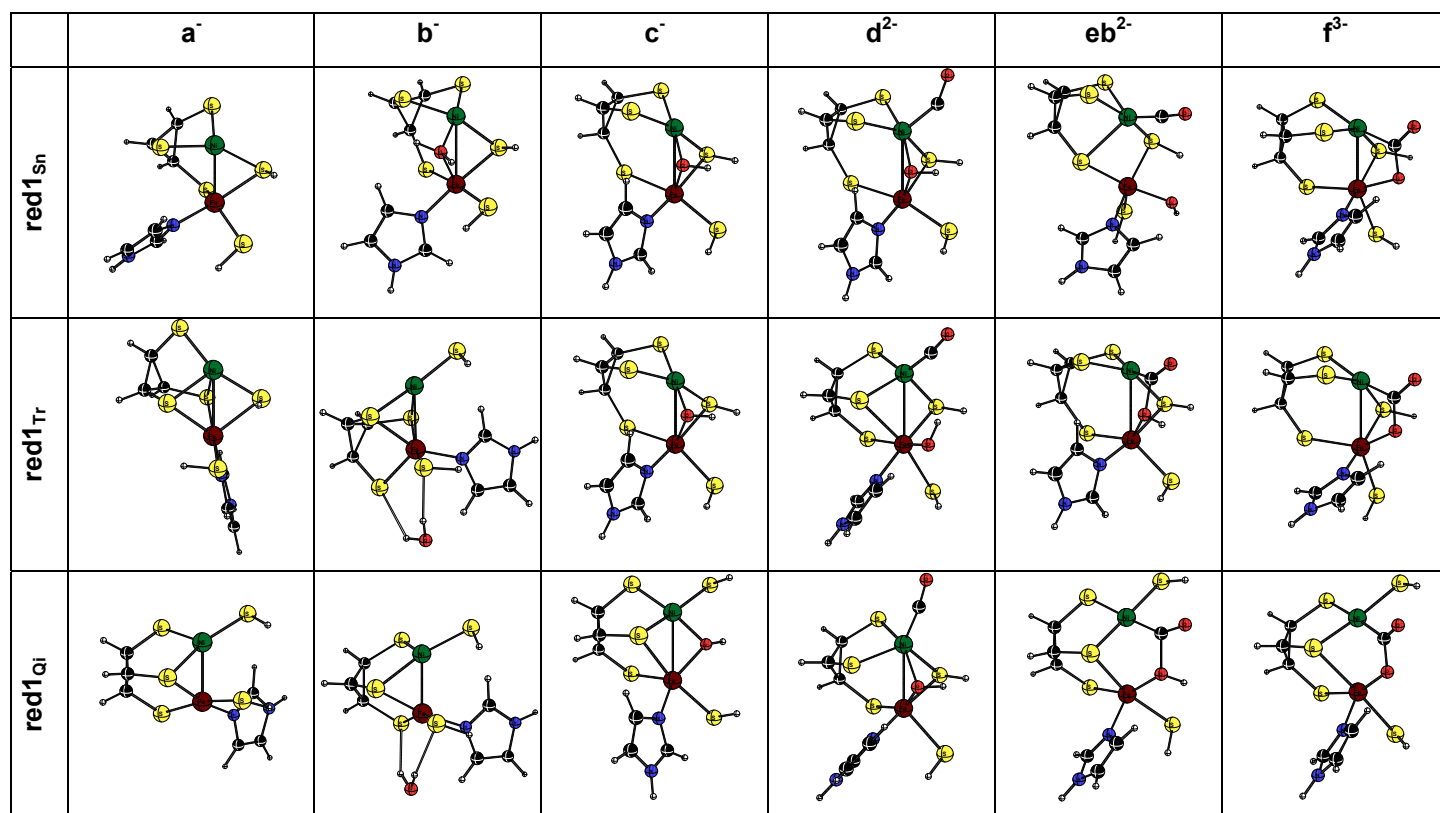
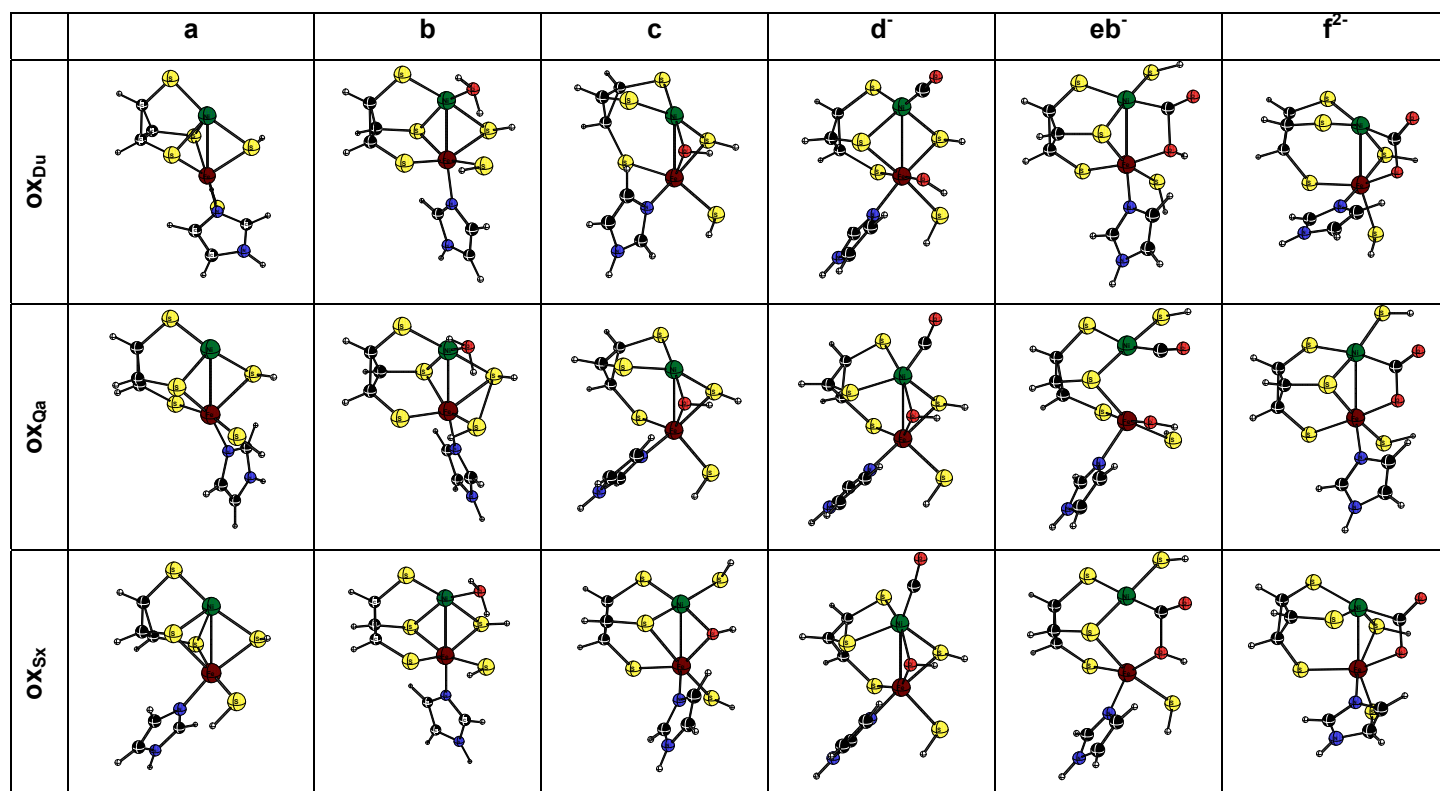
	Ni-Fe	Fe-S1	Fe-S2	Ni-S4	Fe-S4	Ni-H	Fe-H
gh_{Du}^{-}	2,495	2,639	3,893	2,328	2,315	1,635	1,743
gh_{Qa}^{-}	2,421	2,346	3,563	2,258	2,353	1,587	1,895
gh_{Sx}^{-}	2,589	2,373	3,759	2,256	2,734	1,500	3,449
gh_{Sn}^{2-}	2,483	2,403	3,873	2,252	2,319	1,679	1,631
gh_{Tr}^{2-}	2,518	2,441	3,792	2,267	2,341	1,571	1,920
gh_{Qi}^{2-}	2,508	2,346	2,563	2,259	4,138	1,564	1,963
gh_{Du}^{3-}	2,769	2,299	2,295	2,326	4,579	1,573	1,855
gh_{Qa}^{3-}	2,717	2,397	2,556	2,306	4,433	1,547	2,062
gh_{Sx}^{3-}	2,651	2,392	2,571	2,295	4,341	1,549	2,031

	S2-Ni-S4	S4-Fe-S2	S3-Ni-S4	S4-Fe-S5	Ni-H-Fe
gh_{Du}⁻	164,7	91,1	103,2	97,5	95,2
gh_{Qa}⁻	159,6	94,7	98,0	87,2	87,6
gh_{Sx}⁻	167,8	84,5	90,1	93,1	41,9
gh_{Sn}²⁻	166,7	89,7	99,3	92,8	97,2
gh_{Tr}²⁻	163,2	90,3	96,7	92,1	91,7
gh_{Qi}²⁻	166,7	80,5	94,3	91,1	89,9
gh_{Du}³⁻	158,3	73,9	100,5	110,8	107,4
gh_{Qa}³⁻	163,6	75,0	96,9	91,3	96,6
gh_{Sx}³⁻	164,4	76,7	95,7	84,9	94,6

Die Sextettstruktur des vollständig oxidierten Modells (**ox**) konvergiert zu einer Struktur **gh_{Sx}⁻**, in der das Hydrid nicht verbrückend zwischen den Metallatomen koordiniert, sondern ausschließlich an das Nickelatom gebunden ist. Bei der Struktur **gh_{Du}⁻** verbrücken neben dem Hydrid auch noch die Schwefelatome S1 und S4 die Metallzentren, bei der Struktur **gh_{Qa}⁻** ist wie bei den Strukturen des Modells **red1** **gh_{Sn}²⁻** und **gh_{Tr}²⁻** neben dem Hydrid nur das Schwefelatom S4 verbrückend gebunden. Alle drei Strukturen des doppelt reduzierten Modells **red2**, sowie die Struktur **gh_{Qi}²⁻** zeigen eine Verbrückung der Metalle durch das Hydrid und das Schwefelatom S2.

Vergleich der Geometrieänderung entlang der Reaktionspfade

Abbildung 4.2.1.13 zeigt die strukturellen Veränderungen in den Geometrien **a-f** für die verschiedenen Reaktionspfade.



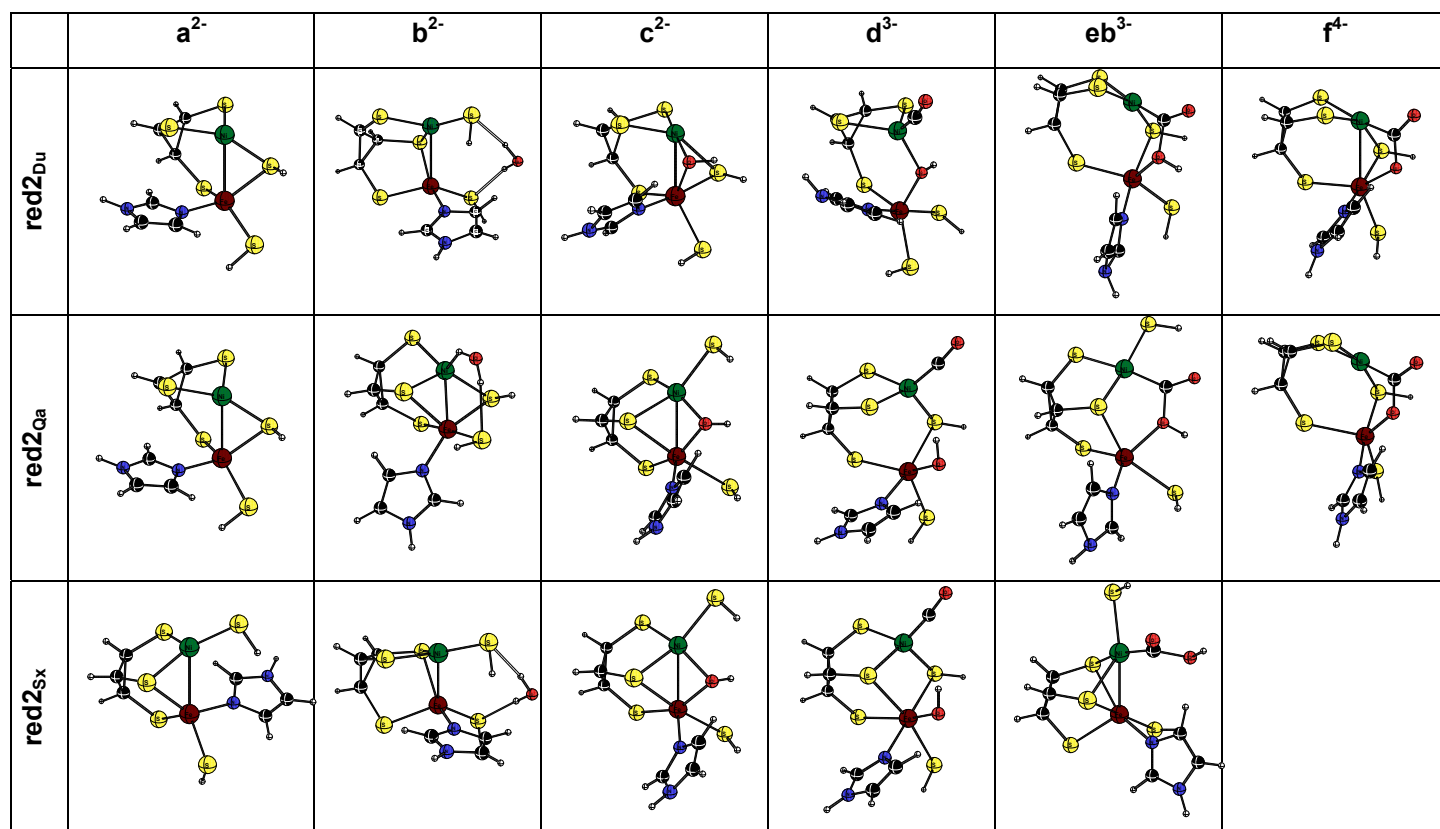


Abbildung 4.2.1.13 Optimierte Strukturen des dinuklearen Modells in den jeweiligen Reaktionspfaden für verschiedene Multiplizitäten.

Die Strukturen des vollständig oxidierten und des doppelt reduzierten Modells zeigen bei der Addition des Wassermoleküls ($a \rightarrow b$) eine geringe Stauchung des Metall-Metall-Abstandes um 0,25 Å, wohingegen sich dieser bei den einfach reduzierten Spezies nur bei der Triplettstruktur (b_{Tr}^-) verringert. Bei den vollständig oxidierten Spezies steigt dieser Abstand bei dem ersten Deprotonierungsschritt ($b \rightarrow c$) und der Addition des Kohlenstoffmonoxid ($c \rightarrow d$) wieder an. Die Isomerisierung ($d \rightarrow eb$) weitet den Abstand nur bei der Quartettstruktur eb_{Qa}^- auf, da sich hier auch keine Bindung zwischen dem CO-Kohlenstoffatom und dem Sauerstoffatom des Hydroxyl liganden ausbildet. Der zweite Deprotonierungsschritt verkürzt bei allen drei Spezies des vollständig oxidierten Modells den Metall-Metall-Abstand.

Bei den Strukturen des einfach reduzierten Modells (**red1**) konnte nur für die Singulettspesies ($\mathbf{b_{Sn}^{\cdot-}}$) eine Struktur optimiert werden, in der das Wassermolekül an das Nickelatom koordiniert. In den beiden anderen Spezies, $\mathbf{b_{Tr}^{\cdot-}}$ und $\mathbf{b_{Qi}^{\cdot-}}$ bindet das Wassermolekül jeweils über Wasserstoffbrücken an die Cyclopropan gebundenen Schwefelatome. Die Strukturen des Hydroxoaddukts konnten bei allen drei Spezies von **red1** optimiert werden. Die in $\mathbf{b_{Tr}^{\cdot-}}$ nur an das Nickel gebundene Thiolateinheit S4H verbrückt, wie in $\mathbf{c_{Sn}^{2-}}$ auch in $\mathbf{c_{Tr}^{2-}}$ die beiden Metallzentren. Diese Verbrückung kommt in der Quintettspezies erst nach der Kohlenstoffmonoxidaddition zustande. In dieser Struktur ($\mathbf{d_{Qi}^{2-}}$) sind die Metallatome wie in $\mathbf{d_{Sn}^{2-}}$ durch den Hydroxoliganden und durch S4H verbrückt, während in $\mathbf{d_{Tr}^{2-}}$ der Hydroxoligand nach seiner verbrückenden Koordination in $\mathbf{c_{Tr}^{2-}}$ nur am Eisenatom gebunden ist und die Schwefelatome S4 und S2 die Metalle verbrücken. Ein die Metalle verbindender Carboxylligand konnte nur für die Triplett- und Quintettspezies von **red1** gefunden werden, $\mathbf{eb_{Sn}^{2-}}$ dagegen konvergierte bei der Optimierung zu einer Struktur, in der der Carbonylligand an das Nickel- und der Hydroxoligand an das Eisenatom gebunden ist und keine Bindung zwischen dem Carbonyl-Kohlenstoffatom und dem Hydroxo-Wasserstoffatom ausgebildet wird ($d_{\text{HO-CO}}(\mathbf{eb_{Sn}^{2-}}) = 4,007 \text{ \AA}$). In der Carboxylatstruktur konnte für alle drei Spezies von **red1** eine μ -gebundene Struktur optimiert werden.

Bei dem doppelt reduzierten Modell (**red2**) konnte bei keiner der drei verschiedenen Spezies (Dublett, Quartett und Sextett) eine Struktur optimiert werden, in der das Wassermolekül die Metallatome verbrückt. So bindet in der Sextettstruktur $\mathbf{b_{Sx}^{2-}}$ das Wassermolekül über Wasserstoffbrückenbindungen an die Schwefelatome S5 und S4, bei der Quartettstruktur $\mathbf{b_{Du}^{2-}}$ ebenfalls durch Wasserstoffbrücken an das Nickelatom und das Schwefelatom S5. Für die Dublettstruktur konnte trotz mehrfacher Versuche keine Struktur optimiert werden. Für die Komplexe **c** ließen sich für alle drei Spezies von **red2** Geometrien mit verbrückendem Hydroxoliganden optimieren, wobei bei der Dublettstruktur ($\mathbf{c_{Du}^{3-}}$) der zweite verbrückende Ligand das S4H Thiolat ist, während diese Rolle in $\mathbf{c_{Qa}^{3-}}$ und $\mathbf{c_{Sx}^{3-}}$ der S2 Schwefel übernimmt. Bei der Addition des Kohlenstoffmonoxids werden die Metall-Metall-Abstände stark

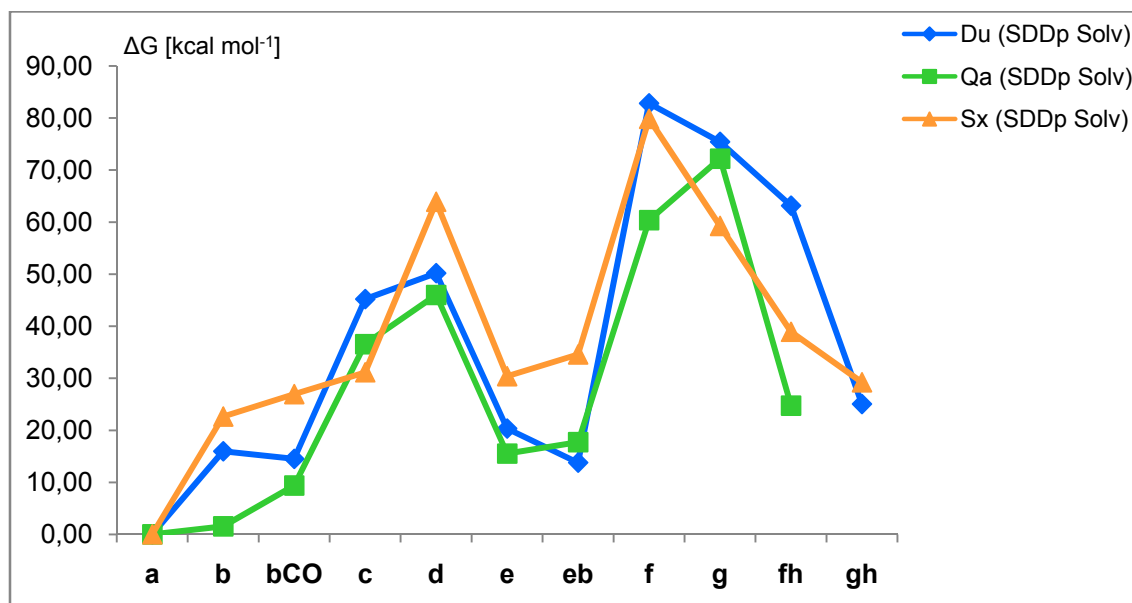
geweitet. Sie betragen für die Hydroxo-Carbonylkomplexe zwischen 3,1 Å und 3,6 Å. Diese starke Aufweitung ist auch noch in den Strukturen **eb_{Du}³⁻** und **eb_{Qa}³⁻** vorhanden, wobei sich für **eb_{Sx}³⁻** nur eine Struktur optimieren ließ, in der die beiden Substratmoleküle getrennt an jeweils ein Metallatom koordiniert sind. In den Carboxylatstrukturen **f_{Du}⁴⁻** und **f_{Qa}⁴⁻** verkürzt sich der Abstand um 0,5 Å auf 2,709 Å für **f_{Du}⁴⁻** bzw. 3,090 Å für **f_{Qa}⁴⁻**. Eine Struktur des Typs **f** konnte für das Sextettmodell von **red2** nicht optimiert werden. Stets erfolgte die Dissoziation eines Hydrothiolats. Im Allgemeinen sind solch kleine Modelle mit so einer hohen Ladungsdichte von vier negativen Ladungen ohne ein polarisierbares Medium schwer zu optimieren. Sie wären in der Gasphase auch gar nicht mehr stabil.

4.2.2 Diskussion der Energieprofile

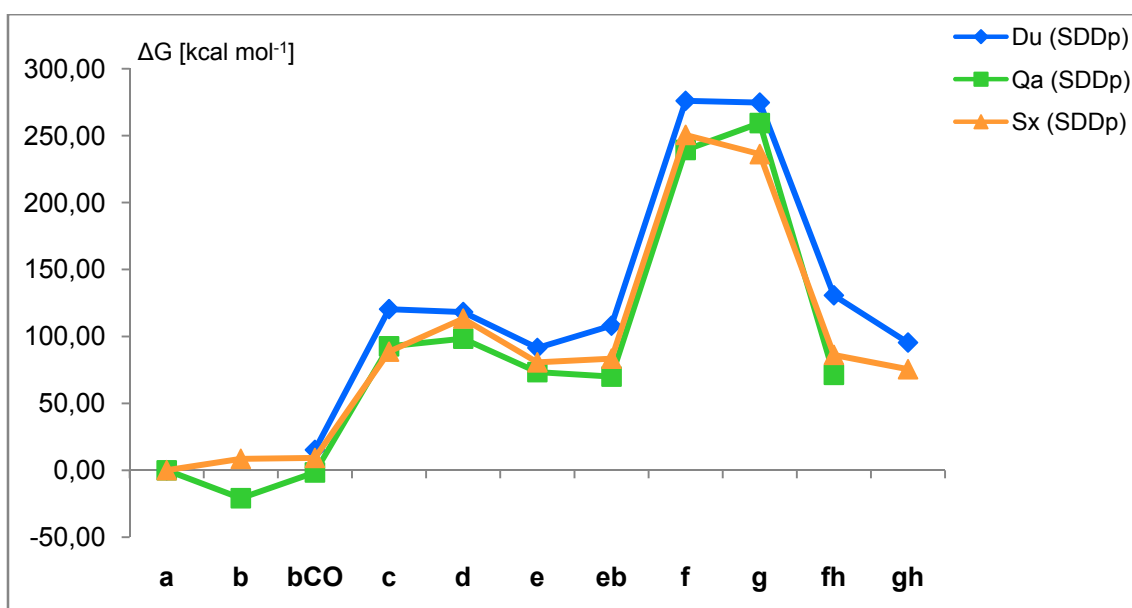
Die vollständig oxidierte Form (ox)

Für die verschiedenen Modelle der oxidierten Spezies (**ox**) ist der erste Reaktionsschritt, die Wasseraddition, unterschiedlich endergon (vgl. Abbildung 4.2.2.1 a). Die Werte schwanken von 1,6 kcal mol⁻¹ bis 22,6 kcal mol⁻¹ (B3LYP/SDDp//BP86/Lanl2Dζ + Gibbs + COSMO).

a)



b)



c)

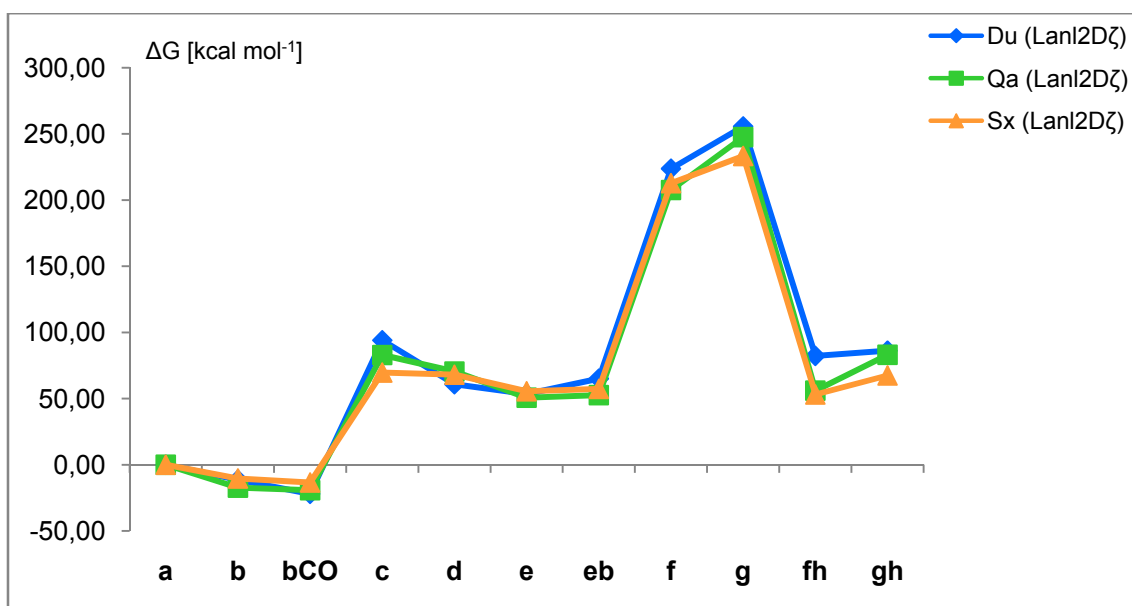


Abbildung 4.2.2.1 Energieprofile (ΔG) für die CO-Oxidation des vollständig oxidierten (**ox**) dinuklearen C-Cluster Modells für
 a) B3LYP/SDDp//BP86/LanI2Dζ + Gibbs + COSMO,
 b) B3LYP/SDD//BP86/LanI2Dζ + Gibbs und
 c) BP86/LanI2Dζ + Gibbs.

Der Energieaufwand bei der Deprotonierung liegt bei $+35,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ für die Quartett-, $29,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ für die Dublett- und nur $+8,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ für die Sextettspezies.

Betrachtet man die Energiewerte, die auf dem Niveau der Optimierung (BP86/LanI2D ζ) berechnet wurden (**Abbildung 4.2.2.1 c**) oder die Singlepoint-Rechnung ohne Modellierung der Solvensumgebung (B3YLP/SDDp + //BP86/LanI2D ζ + Gibbs), so ist der Reaktionsschritt **b** \rightarrow **c** um ein Vielfaches stärker endergon, da die Ladungstrennung **b** + (H₂O)₈ \rightarrow **c_x⁻** + (H(OH₂)₈)⁺ hier in der Gasphase stattfindet und die Ladungen somit konzentriert sind und nicht durch polare oder polarisierte Solvensmoleküle stabilisiert werden können.

Die Addition des Kohlenstoffmonoxid ist für das Dublett- und das Quartettmodell nur ganz leicht, für das Sextettmodell etwas stärker endergon. Dieser Trend gilt auch für die Singlepoint-Rechnungen ohne Solvens (hier ist die Addition an dem Dublettmodell sogar leicht exergon). Auf dem Niveau der Optimierung ist die Reaktion dagegen für die Dublett- und die Quartettspezies deutlich, für die Sextettspezies schwach exotherm.

Die alternative Addition des Kohlenstoffmonoxids an die Struktur **b**, wodurch sich **bCO** ergibt, ist für alle drei Multiplizitätsmodelle günstiger. Jedoch muss genau dieser Energiebetrag anschließend für die Deprotonierung zur Bildung von **d** wieder zusätzlich aufgebracht werden.

Die Isomerisierung **d** \rightarrow **e**, bzw. der verbrückenden Variante **eb** ist exergon. Die anschließende Deprotonierung zu **f**, ist durch erneutes Auftreten einer Ladungstrennung wiederum endergon. Besonders deutlich ist dies bei den Modellen ohne Solvensmodellierung zu sehen. Die alternative Bildung von **fh** ist dagegen für die Quartett- und die Sextettspezies deutlich, für die Dublettspezies nur leicht begünstigt, auch da der anschließende Reaktionsschritt, die Dissoziation von CO₂, für alle berechneten Spezies exotherm ist. Aber auch die vergleichbaren Reaktionen **f_{Du}²⁻** \rightarrow **g_{Du}²⁻** und **f_{Sx}²⁻** \rightarrow **g_{Sx}²⁻** sind mit $-7,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ und $-20,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ exergon.

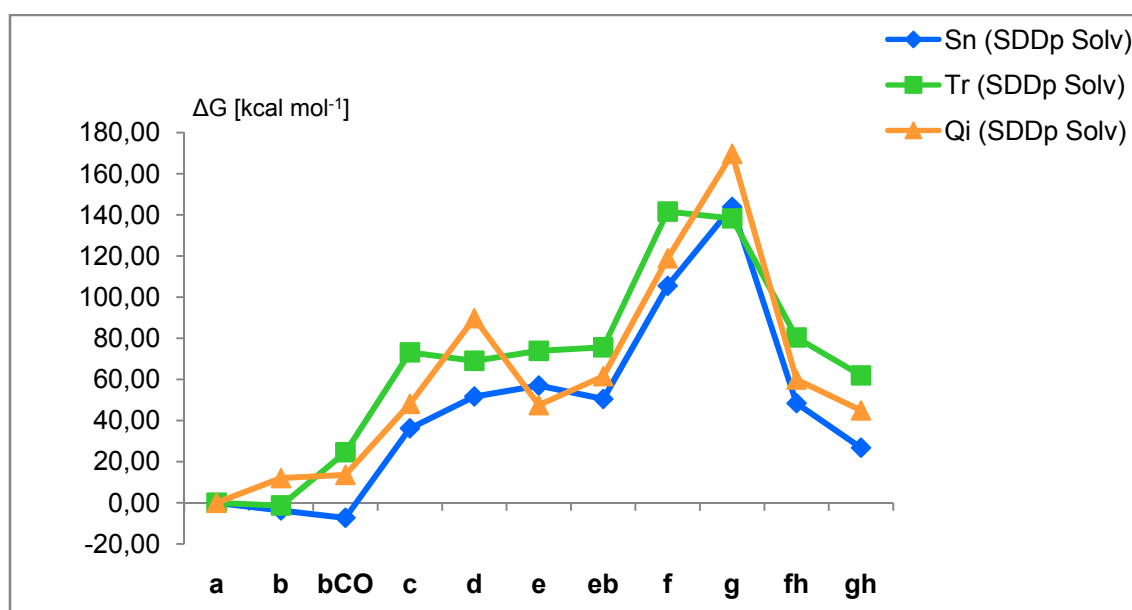
Vergleicht man die verschiedenen Multiplizitäten der Modelle, so besitzt keine die durchgängig günstigste, relative Energie. So ist es denkbar, dass verschiedene elektronische Zustände in den Katalysezyklus involviert sind. Für

die ersten Intermediate, **a**, **b** und **bCO**, sowie auch für den Hydroxocarbonylkomplex **d**, den Carboxylkomplex **e** und die beiden Carboxylatformen **f** und **fh** besitzt die Quartettspezies die günstigste Energie. Für die Hydroxostruktur **c** und den Produktkomplex **g** ist die Sextettstruktur, die bei den anderen Strukturen hohe Energiewerte aufweist, energetisch begünstigt. Der verbrückende Carboxylkomplex **eb** ist in der Dublettstruktur **eb_{Du}⁻** am stabilsten.

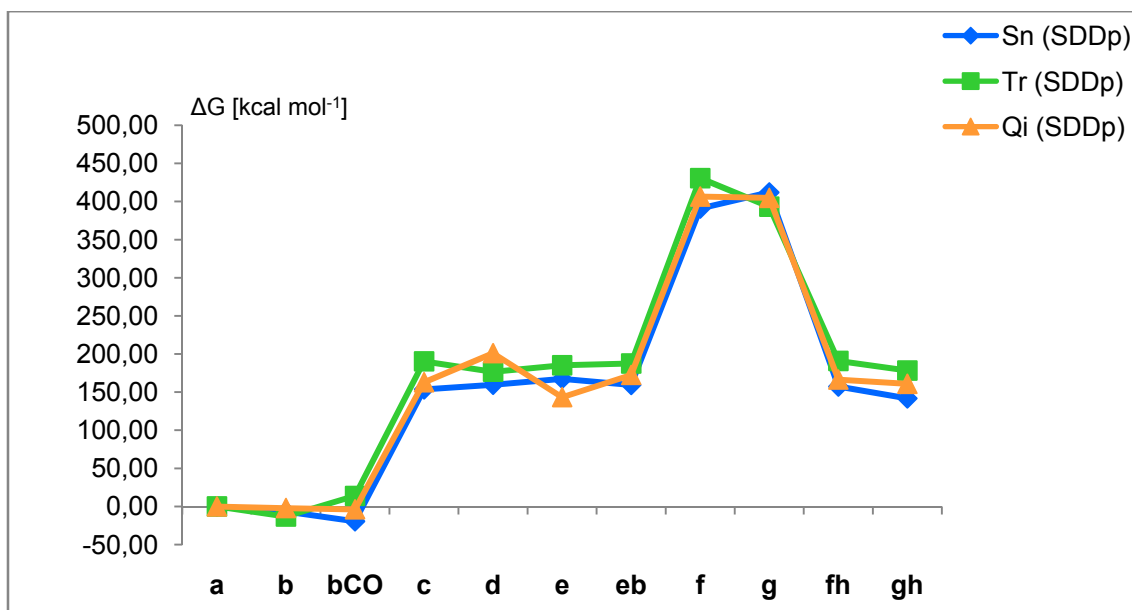
Die einfach reduzierte Form (red1)

Für die einfach reduzierte Spezies (**red1**) ist die Wasseraddition sowohl für das Singulett, als auch für das Triplett schwach exergon (-3,7 bzw. -1,3 kcal mol⁻¹, B3LYP/SDDp//BP86/LanI2Dζ + Gibbs + COSMO) (vgl. Abbildung 4.2.2.2).

a)



b)



c)

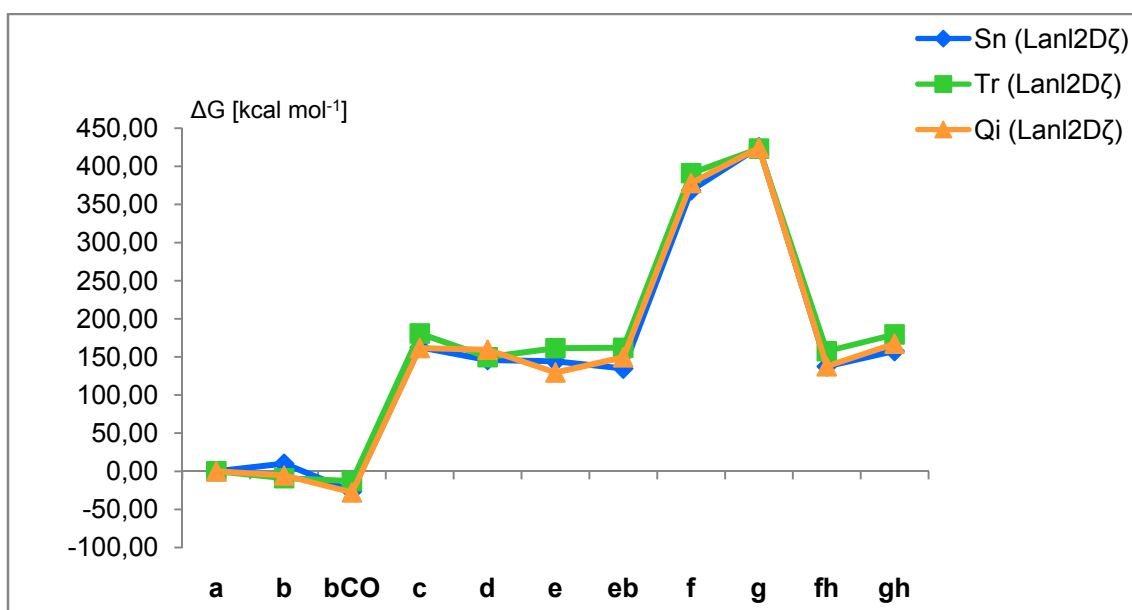


Abbildung 4.2.2.2 Energieprofile (ΔG) für die CO-Oxidation des einfach reduzierten (**red1**) dinuklearen C-Cluster Modells für
 a) B3LYP/SDDp//BP86/LanI2D ζ + Gibbs + COSMO,
 b) B3LYP/SDD//BP86/LanI2D ζ + Gibbs und
 c) BP86/LanI2D ζ + Gibbs.

Bei der einfach reduzierten Spezies besitzen nur das Singulett- und das Quintettmodell mit $+39,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ bzw. $+36,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ einen akzeptablen Energieaufwand für die Deprotonierung, bei der Triplettspezies wären für diesen Reaktionsschritt $+74,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ nötig.

Die Addition des Kohlenstoffmonoxids ist für die Singulett- leicht ($+15,5 \text{ kcal mol}^{-1}$) und die Triplettspezies stark ($+41,6 \text{ kcal mol}^{-1}$) endergon, für die Triplettspezies wäre sie sogar leicht exergon ($-4,1 \text{ kcal mol}^{-1}$). Die Alternative einer Kohlenstoffaddition vor der Deprotonierung ergibt nur für die Triplettspezies ein flacheres Reaktionsprofil. Die benötigte Energie für die Reaktion **b** \rightarrow **d** muss hier in zwei Einzelschritten von $+25,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ bzw. $44,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ aufgebracht werden. Die zweite Deprotonierung ist wie im vollständig oxidierten Modell genauso stark endergon. Auch hier bietet der Wasserstofftransfer auf den Cluster anstelle einer Ladungstrennung eine günstige Alternative, woran sich eine stets exergone Dissoziation von CO_2 (**fh** \rightarrow **gh**) anschließt. Dieser Reaktionsschritt ist für den Reaktionsverlauf nach der Abgabe des Protons (**f** \rightarrow **g**) für die Singulett- und das Quintettspezies sogar stark endergon ($+38,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ bzw. $+50,8 \text{ kcal mol}^{-1}$).

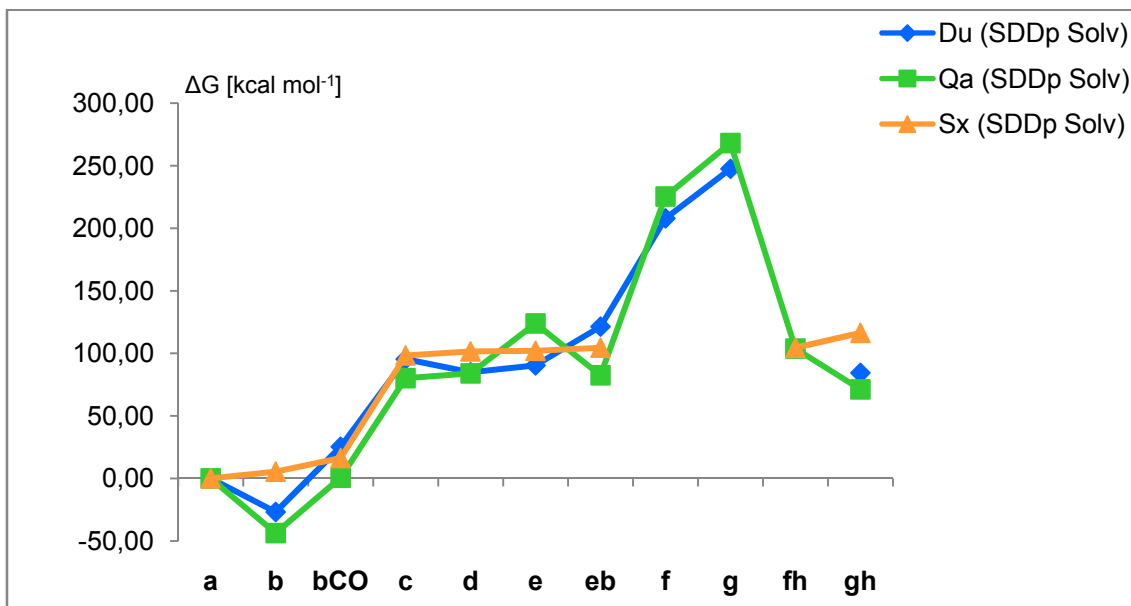
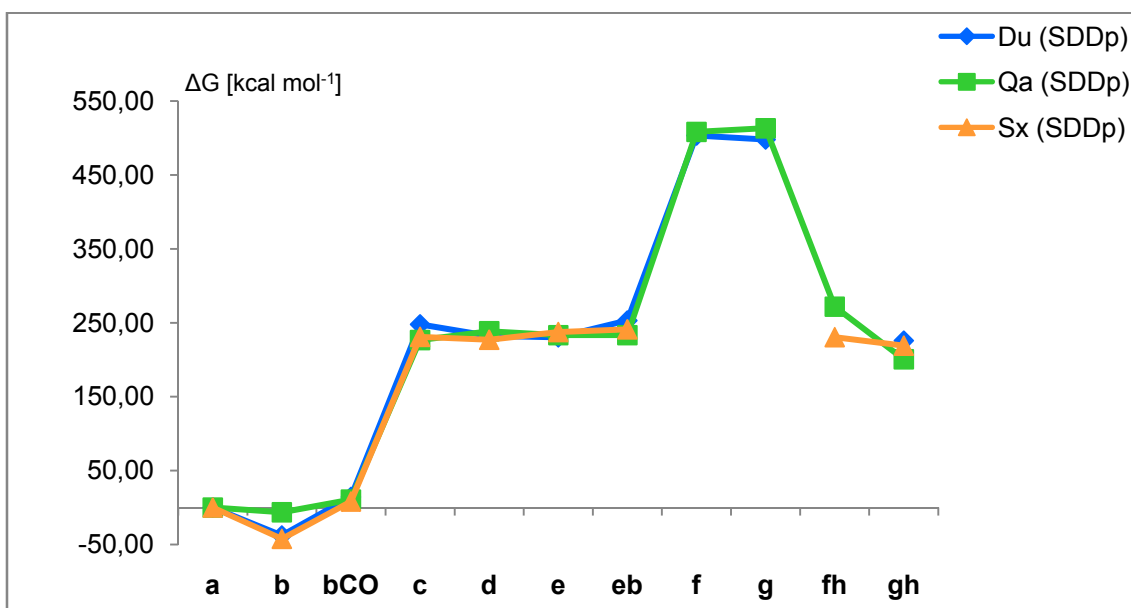
Die Reaktionspfade auf den anderen Basissätzen ohne die Berücksichtigung einer Solvensumgebung haben wie in dem vollständig oxidierten Modell einen durch die Deprotonierungsschritte bestimmten, viel extremer endergonen bzw. endothermen Verlauf.

Im Vergleich der verschiedenen Multiplizitäten ist beim einfach reduzierten Modell (**red1**) die Singulettspezies mit Ausnahme des Produktkomplexes **g** und des Intermediats **e**, nicht aber **eb** bevorzugt. Das Carboxylintermediat **e** liegt am günstigsten in seiner Quintettspezies, der Produktkomplex **g** in seiner Triplettspezies vor.

Bei dem Reaktionsverlauf des einfach reduzierten Modells ist somit nur eine Änderung des elektronischen Zustandes bei der Abspaltung des Kohlenstoffdioxid notwendig.

Die doppelt reduzierte Form (red2)

Im Modell für die doppelt reduzierte Form (**red2**) ist die Wasseraddition für das Sextett schwach endergon (+5,4 kcal mol⁻¹), für das Dublett exergon mit -26,9 kcal mol⁻¹ und für das Quartettstrukturmodell sogar stark exergon mit -43,7 kcal mol⁻¹ (B3LYP/SDDp//BP86/LanI2Dζ + Gibbs + COSMO, vgl. Abbildung 4.2.2.3 a).

a)**b)**

c)

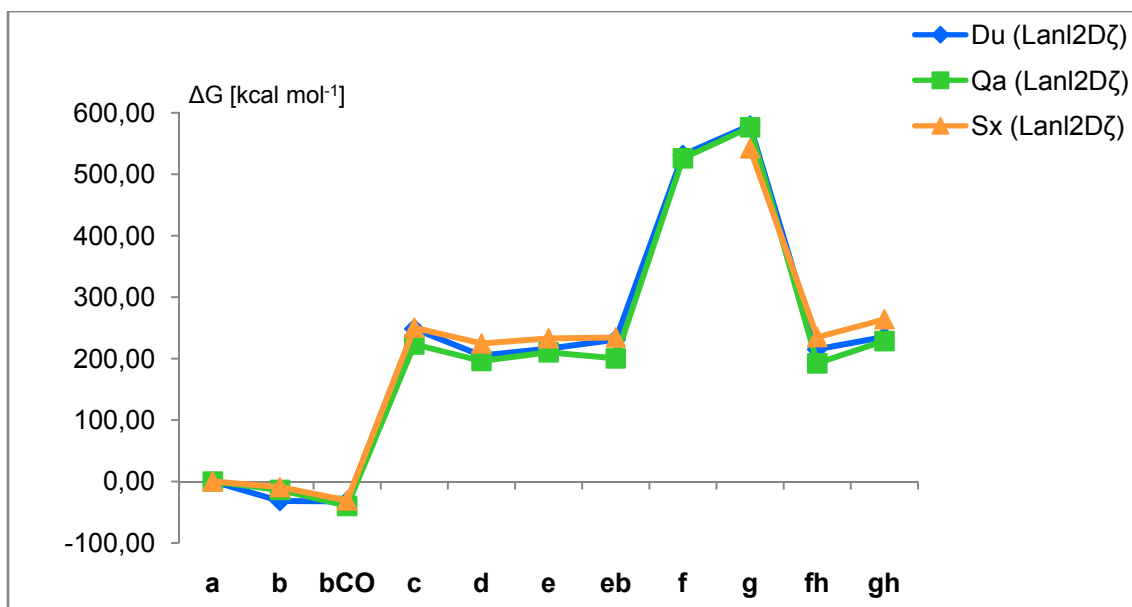


Abbildung 4.2.2.3 Energieprofile (ΔG) für die CO-Oxidation des doppelt reduzierten (**red2**) dinuklearen C-Cluster Modells für
 a) B3LYP/SDDp//BP86/LanI2D ζ + Gibbs + COSMO,
 b) B3LYP/SDD//BP86/LanI2D ζ + Gibbs und
 c) BP86/LanI2D ζ + Gibbs.

Der Deprotonierungsschritt **b** \rightarrow **c** ist hier mit einem Energieaufwand von über $+90 \text{ kcal mol}^{-1}$ für alle drei Strukturen verschiedener Multiplizitäten nicht möglich, wodurch dieser Reaktionspfad mit Sicherheit auszuschließen ist. Die anschließende Addition von Kohlenstoffmonoxid ist nur für die Dublettspezies mit $-10,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ leicht exergon, für die Quartett- und die Sextettspezies mit $+3,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ bzw. $+3,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ leicht endergon. Die Addition des Kohlenstoffmonoxid an das Wasseraddukt **b** zur Bildung von **bCO** wäre in diesem Fall für die Dublett- und die Quartettspezies mit Reaktionsenergien von $+52,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ bzw. $+44,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ keine günstigere Alternative, da auch für den nächsten Reaktionsschritt $+59,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ bzw. $+83,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ aufgewendet werden müssten.

Das Quartettmodell der doppelt reduzierten Form **red2** ist für die ersten Reaktionsschritte bis zur Isomerisierung **d** \rightarrow **eb** energetisch begünstigt. Die Intermediate **e** und **f**, sowie der Produktkomplex besitzen ihre günstigste

Energetische Form als Dublett. Wie bei dem vollständig oxidierten und dem einfach reduzierten Modell ist auch hier ein Auftreten zumindest zwei verschiedener Zustände während der Reaktion denkbar.

Die Reaktionsprofile der anderen Basissätze ohne Solvensmodellierung weisen analog zu denen des vollständig oxidierten (**ox**) und des einfach reduzierten (**red1**) Modells große endergone bzw. endotherme Sprünge bei den Deprotonierungsschritten auf.

Die Nettoreaktionsenergien der Reaktionen **a** → **g** bzw. **gh** werden mit Reduktion des Modells (**ox** → **red1** → **red2**) stärker positiv. Auf dem höchsten Niveau mit Modellierung der Solvensumgebung (B3LYP/SDDp//BP86/LanI2Dζ + Gibbs + COSMO) steigt die benötigte Energiemenge für die Oxidation des Kohlenstoffmonoxids zu Kohlenstoffdioxid bei von +25,1 kcal mol⁻¹ bei **ox** über +26,7 kcal mol⁻¹ für **red1** auf +84,3 kcal mol⁻¹ für **red2** an. Wie zu erwarten vermindert die Reduktion des dinuklearen Komplexes die Fähigkeit, Kohlenstoffmonoxid zu oxidieren.

4.3 Ergebnisse und Diskussion des polynuklearen Modells

Die Startgeometrien für die Modelle mit dem μ_2 -S verbrückenden Liganden wurden aus den experimentellen Strukturen von Dobbek et al. (PDB-Code^[67,68]: 1SU8)^[24] gewonnen, die für die Modelle ohne den μ_2 -S verbrückenden Liganden, aus den Strukturen von Doukov et al. (PDB-Code: 1MJG)^[25]. Es soll hierbei darauf hingewiesen werden, dass alle herangezogenen, experimentellen Strukturen der C-Cluster strukturelle Heterogenität zeigen. Es wurden verschiedene Besetzungszustände, Hochtemperatureinflüsse, sowie verschiedene Konformationen berichtet.^[69] Die Kristallstruktur von Dobbek et al.^[24] wurde im durch Dithionit reduzierten Zustand erhalten, und auch die anderen Strukturen wurden unter strengstens anaeroben Bedingungen und unter Zugabe von reduzierendem Agens bestimmt.

Verschiedene stationäre Punkte **A-G**, die potentiell für die Kohlenstoffmonoxid Oxidation durch die μ_2 -S verbrückten (Index „S“ und nicht verbrückten (Index „X“) Modellkomplexe relevant sind, wurden berechnet. Die Gesamtladung der jeweiligen Komplexe ist hochgestellt angegeben.

Zuerst sollen die berechneten C-Cluster Geometrien diskutiert werden, die den experimentell beobachteten Strukturen entsprechen. Nimmt man $\text{Ni}^{(\text{II})}$ und $\text{Fe}^{(\text{III})}$ als Oxidationsstufen an, so besitzt der Modellcluster in der vollständig oxidierten Form eine negative Gesamtladung. Zusätzlich wurden Geometrien für die einfach und zweifach reduzierte Form als elektronische Dublett- bzw. Singulett-Zustände berechnet.

Abbildung 4.3.1 zeigt die experimentelle Geometrie des S-verbrückten C-Clusters im Vergleich zu den berechneten Modellgeometrien für verschiedene Gesamtladungen (-1, -2, -3) mit (**B_S**) und ohne (**A_S**) ein an das Nickelatom koordiniertes Wassermolekül. Tabelle 4.3.1 führt einige relevante Geometrieparameter für diese Strukturen auf.

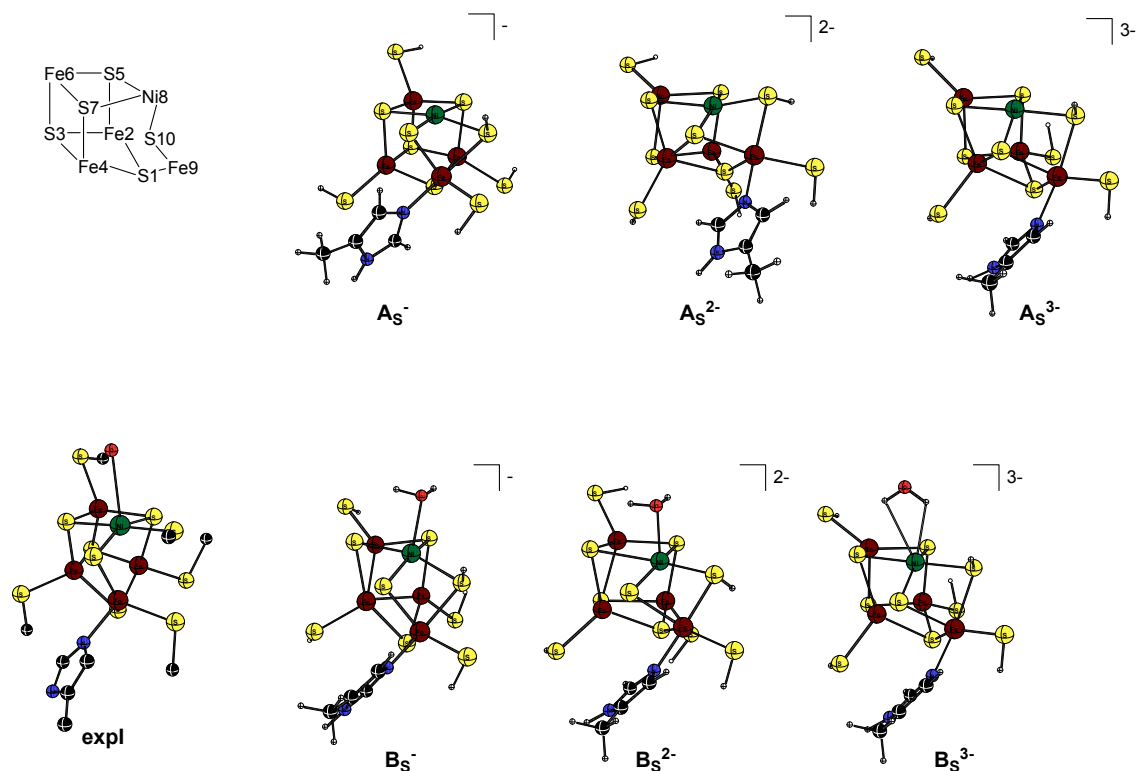


Abbildung 4.3.1 Experimentelle $[\text{NiFe}_4\text{S}_5]$ C-Cluster Geometrien **expl**^[24] im Vergleich zu den berechneten Modellen mit (**A_S**) und ohne (**B_S**) einem Wassermolekül für verschiedenen Gesamtladungen.

Tabelle 4.3.1 Ausgewählte Geometrieparameter^{a)} für berechnete $[\text{Fe}_4\text{NiS}_5]$ CODH C-Cluster Modellkomplexe im Vergleich mit den experimentellen Werten.

	Fe9–Ni8	Fe9–S1	Ni8–S1	Fe9–SR ^{Ni}	Ni8–OH ₂	μS–Fe9	μS–Ni8
expl^{b)}	2,822	2,332	3,754	3,373	2,850	2,295	2,280
A_S⁻	2,681	2,295	2,903	2,413	-	2,121	2,231
A_S²⁻	2,976	2,359	2,588	2,368	-	2,385	2,583
A_S³⁻	3,170	2,464	3,335	2,449	-	2,334	2,255
B_S⁻	3,173	2,180	3,563	2,466	2,303	2,240	2,284
B_S²⁻	3,099	2,378	2,703	2,367	2,165	2,405	2,448
B_S³⁻	3,140	2,456	3,271	2,469	3,139	2,335	2,249

	S1–Fe2–Fe4–S3	Fe6–S5–S7–Ni8	S5–Fe2–Fe4–S7	Fe6–S3–S1–Ni8
expl^{b)}	-141,9	-172,9	+5,9	+0,8
A_S⁻	-162,3	+178,5	-0,9	-1,0
A_S²⁻	-154,8	+169,1	+30,9	+22,8
A_S³⁻	-135,8	+171,0	+20,8	-16,8
B_S⁻	-109,1	+155,2	+14,6	+12,3
B_S²⁻	-152,5	+170,0	+28,9	+19,6
B_S³⁻	-137,8	+169,5	+21,7	+17,4

a) Abstände in Å, Winkel in Grad b) PDB: 1SU8^[24]

Die optimierten $\mathbf{B_S^-}$, $\mathbf{B_S^{2-}}$ und $\mathbf{B_S^{3-}}$ Geometrien weisen alle ein doppelt verbrücktes Ni8 und Fe9 Zentrum auf. Zusätzlich zu dem Sulfid S^{2-} besitzt die HS^- Gruppe kurze Abstände sowohl zu dem Nickelatom Ni8, als auch zu dem Eisenatom Fe9. Dies steht im Gegensatz zu den experimentellen Strukturen^[24], in denen nur der Sulfidligand verbrückend zwischen dem Nickelatom Ni8 und dem Eisenatom Fe9 gebunden ist. Der zusätzliche Wasserligand am Nickelatom führt zu einer signifikanten Verzerrung in $\mathbf{B_S^-}$: Die Ni8–Fe9 und Ni8–S1 Abstände sind in $\mathbf{B_S^-}$ wesentlich größer als in $\mathbf{A_S^-}$ (3,173 bzw. 3,563 Å vs. 2,681 bzw. 2,903 Å). Zusätzlich zeigen die in Tabelle 4.3.1 aufgeführten Diederwinkel bei $\mathbf{B_S^-}$ beträchtliche Abweichungen von der idealen kubischen Form. Die experimentell gefundenen Abstände zeigen jedoch keine durchweg zufriedenstellende Übereinstimmung mit den Werten von $\mathbf{A_S^-}$ oder $\mathbf{B_S^-}$. Die relativ langen Nickel-Wasser-Abstände in den experimentellen Strukturen lassen vermuten, dass in der Proteinumgebung und bei Anwesenheit weiterer Wassermoleküle, das Wasser einen weniger effizienten Liganden für Nickel darstellt. Eine Optimierung von $\mathbf{B_S^{2-}}$, bei der das Wassermolekül entfernt wurde, konvergierte zu $\mathbf{A_S^{2-}}$; beide besitzen ähnliche Geometrieparameter. Insbesondere haben beide im Vergleich zu den experimentell erhaltenen Werten sehr kurze Ni8–S1-Abstände. Es wurden auch keine bedeutenden Unterschiede zwischen $\mathbf{B_S^{3-}}$ und $\mathbf{A_S^{3-}}$ gefunden. In $\mathbf{B_S^{3-}}$ bricht die Ni–O-Bindung während der Geometrieoptimierung und das Wassermolekül koordiniert über sein Wasserstoffatom an das Nickelatom. Das Nickelatom liegt in einer Ebene, die durch drei koordinierende Schwefel-Donorliganden und einen vierten Schwefelliganden ($\mu\text{-S}^{2-}$) bestimmt ist, der aus dieser Ebene herausragt. Die zusätzlichen Elektronen in den Serien $\mathbf{A_S^-}$, $\mathbf{A_S^{2-}}$, $\mathbf{A_S^{3-}}$ und $\mathbf{B_S^-}$, $\mathbf{B_S^{2-}}$, $\mathbf{B_S^{3-}}$ führen zu einer Verformung des kubischen Fe_3NiS_3 -Gerüsts.

Auffällig ist der Unterschied zwischen den verschiedenen C-Cluster Geometrien. Die Cluster sind verschieden weit geöffnet, was durch den Abstand zwischen dem Nickelatom (Ni8) und dem Schwefelatom (S1) dargestellt werden kann. In **expl** (mit dem $\mu_2\text{-S}$ verbrückenden Liganden) beträgt dieser Abstand 3,754 Å. In den Strukturen ohne den $\mu_2\text{-S}$ verbrückenden Liganden, liegen die Werte in einem 1,7 Å großen Bereich von

2,612 Å in den experimentellen Strukturen von Drennan (**explIII**)^[26], über 2,987 Å von Doukov (**explIV**)^[25] bis 4,371 Å von Darnault (**explII**)^[27]. Die berechneten Ni8–S1 Abstände betragen 2,925 Å für **A_x⁻**, 3,594 Å für **A_x²⁻** und 2,977 Å für **A_x³⁻** (für die Strukturen ohne verbrückenden Liganden) und 2,884 Å, 3,210 Å und 2,515 Å in den Strukturen mit zusätzlichem Carbonylliganden am Nickel. In der CODH_{Mt} Struktur von Darnault et al.^[27] wurde ein zusätzlicher Exo-Ligand am Nickelatom als CO modelliert. In der Struktur CODH_{Rr} von Drennan^[26] besitzt das Nickelatom auch einen zusätzlichen Liganden dessen Identität jedoch nicht geklärt ist. Die experimentellen [Fe₄NiS₄] C-Cluster Geometrien **explII-explIV** sind in Abbildung 4.3.2 zusammen mit den berechneten Modellclustern ohne jeglichen Liganden (**A**), mit Wasser (**B**) oder mit einem Kohlenstoffmonoxidliganden (**B2**) für verschiedene Gesamtladungen abgebildet.

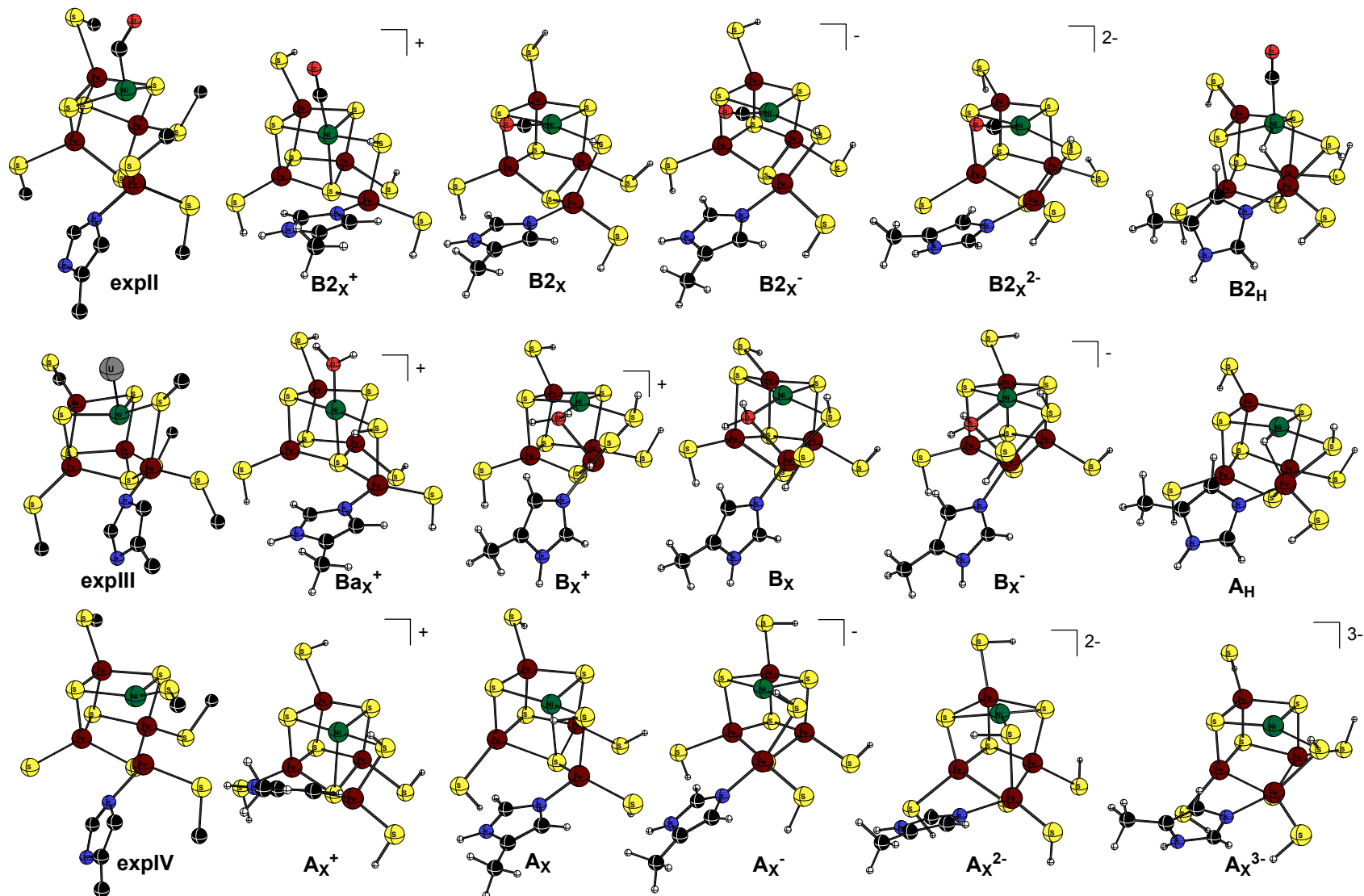


Abbildung 4.3.2 C-Cluster Strukturen von verschiedenen CODH Proteinstrukturen (**expII**^[27], **expIII**^[26], **expIV**^[25]) im Vergleich mit den berechneten [Fe₄NiS₄]-Modellclustern mit (**A**) oder ohne zusätzliche Liganden (**B2**: CO, **Ba**: H₂O) und für verschiedene Gesamtladungen.

Der auffälligste Unterschied zwischen dem experimentellen C-Cluster **explV** (PDB Eintrag 1MJG)^[25] und den zugehörigen [NiFe₄S₄] Modell-Clustern, ohne jegliche zusätzliche Liganden, ist die Verbrückung von Nickel und Eisen. In allen berechneten Strukturen verbrückt der HS⁻ Ligand das Nickelatom Ni8 und das Eisenatom Fe9. In der Kristallstruktur **explIII**^[26] dagegen sind das Nickelatom und das Eisenatom durch einen Cysteinrest verbunden ($d(\text{Ni-S}) = 2,206 \text{ \AA}$, $d(\text{Fe-S}) = 2,549 \text{ \AA}$). In der Struktur **A_x⁺** ist der Methylimidazolligand deutlich zu dem Nickelatom gebogen ($\text{Ni8-Fe9-N} = 85,6^\circ$). In der Gegenwart eines axialen Liganden am Nickel, trans ständig zu S1 (H₂O in **Ba_x⁺** oder CO in **B2_x⁺**) ist der Ni-Fe-N-Winkel geweitet ($91,8^\circ$ in **B2_x⁺** und $101,5^\circ$ in **Ba_x⁺**) und der Ni8-S5-Abstand ist deutlich vergrößert ($3,144 \text{ \AA}$ in **Ba_x⁺** und $2,783 \text{ \AA}$ in **B2_x⁺**). In den experimentellen Strukturen differiert der Ni8-S5-Abstand nicht wesentlich ($2,29$, $2,26$ und $2,27 \text{ \AA}$ in **explII**, **explIII** bzw. **explV**). Das Isomer **B_x⁺**, das das Wassermolekül zwischen Ni8 und Fe9 bindet, ist um $1,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabiler als **Ba_x⁺** und hat einen kurzen Ni8-S5-Abstand. Die OH-Abstände eines μ -gebundenen Wassermoleküls unterscheiden sich stark ($1,035 \text{ \AA}$ und $0,981 \text{ \AA}$ in **B_x⁺**, $1,042 \text{ \AA}$ und $0,80 \text{ \AA}$ in **B_x** sowie $1,036 \text{ \AA}$ und $0,985 \text{ \AA}$ in **B_x⁻**) und deuten darauf hin, dass die O-H-Bindung aktiviert ist. Die Anwesenheit eines Hydridliganden zwischen dem Nickelatom Ni8 und dem Eisenatom Fe9 wurde in der Literatur^[69] vorgeschlagen, um ungewöhnliche Koordinationszahlen in den experimentellen Strukturen zu eliminieren und eine sinnvolle mechanistische Alternative zu bieten. Daher wurden auch H⁻-verbrückte Strukturen **A_H** und **B2_H** berechnet um die strukturellen Änderungen durch einen solchen H⁻-Liganden abschätzen zu können. Die Ni8-H und Fe9-H Abstände sind $1,585 \text{ \AA}$ und $1,753 \text{ \AA}$ in **A_H** sowie $1,609$ und $1,712$ in **B2_H**. Der Ni8-Fe9 Abstand ist in der Anwesenheit des H⁻-Liganden etwas verkürzt ($2,546 \text{ \AA}$ an Stelle von $2,739 \text{ \AA}$ in **A_x⁺**). Auch die Position der SH-Gruppe zwischen dem Nickelatom Ni8 und dem Eisenatom Fe9 wird durch den Hydridliganden verändert ($\angle(\text{S1-Ni8-Fe9-SH}) = 37,1^\circ$ und $108,1^\circ$ in **A_x⁺** bzw. **A_H⁺**), sie verbleibt aber als verbrückender Ligand.

Tabelle 4.3.2 Ausgewählte Geometrieparameter^{a)} für berechnete [Fe₄NiS₄] CODH C-Cluster Modellkomplexe im Vergleich mit den experimentellen Werten.

	Fe9–Ni8	Fe9–S1	Ni8–S1	Fe9–SR ^{Ni}	Ni8–SR	Ni8–CO
expll^{b)}	3,579/3,554	3,808/2,250	4,371	2,390	4,276	1,726
B2_x⁺	2,984	2,310	2,456	2,226	2,300	1,802
B2_x	3,166	2,366	3,192	2,447	2,281	1,803
B2_x⁻	2,880	2,335	2,884	2,353	2,316	1,794
B2_x²⁻	3,080	2,377	3,210	2,356	2,329	1,801
B2_H^{c)}	2,659	2,264	3,283	2,289	2,289	1,922

	Fe9–Ni8	Fe9–S1	Ni8–S1	Fe9–SR ^{Ni}	Ni8–SR	Ni8–OH ₂	Fe9–OH ₂
explll^{d)}	2,640	2,033	2,612	2,549	2,206	1,843	4,124
Ba_x⁺	3,333	2,388	2,251	2,298	2,299	1,936	4,876
B_x⁺	2,823	2,463	2,890	2,381	2,281	2,037	2,076
B_x	2,997	2,381	3,032	2,341	2,356	2,141	2,234
B_x⁻	2,871	2,456	2,842	2,374	2,295	2,101	2,027

	Fe9–Ni8	Fe9–S1	Ni8–S1	Fe9–SR ^{Ni}	Ni8–SR
explv^{e)}	2,606	1,885	2,987	3,147	2,136
A_x⁺	2,740	2,261	2,607	2,234	2,234
A_x	3,056	2,250	2,481	2,430	2,419
A_x⁻	3,048	2,323	2,925	2,358	2,257
A_x²⁻	3,437	2,373	3,594	2,533	2,352
A_x³⁻	2,715	2,382	2,977	2,367	2,277
A_H^{f)}	2,546	2,312	2,814	2,328	2,269

	S1-Fe2-Fe4-S3	Ni8-S5-S7-Fe6	S5-Fe2-Fe4-S7
expll^{b)}	-142,7	+138,7	+0,3
B2_x⁺	-165,6	-175,2	+1,3
B2_x	-146,9	-176,2	+0,8
B2_x⁻	-154,9	-175,5	+1,0
B2_x²⁻	-157,5	-168,5	+3,6
B2_H	-173,2	+147,9	-5,0

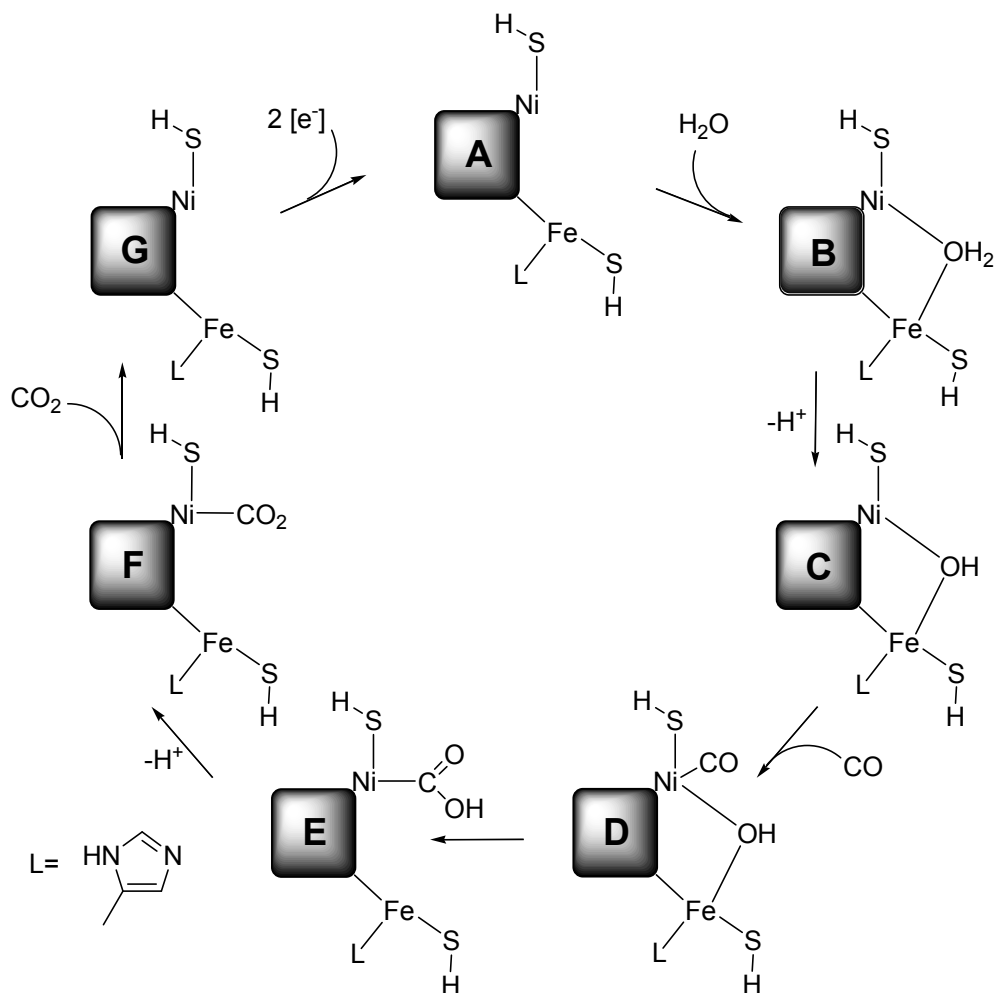
	S1-Fe2-Fe4-S3	Ni8-S5-S7-Fe6	S5-Fe2-Fe4-S7
explll^{d)}	-157,6	-164,6	+0,6
Ba_x⁺	-170,5	-172,7	-2,6
B_x⁺	-160,0	-176,1	+4,6
B_x	-141,4	-157,0	+0,3
B_x⁻	-153,0	-169,9	+8,6

	S1-Fe2-Fe4-S3	Ni8-S5-S7-Fe6	S5-Fe2-Fe4-S7
explv^{e)}	-156,5	-178,4	+0,6
A_x⁺	-158,1	-169,8	+0,9
A_x	-163,8	-163,3	+2,1
A_x⁻	-153,9	-174,0	+3,6
A_x²⁻	-156,5	+155,5	-0,4
A_x³⁻	-161,8	-179,3	-10,7
A_H	-172,6	+169,0	-4,8

a) Abstände in Å, Winkel in Grad b) PDB: 10A0^[27] c) d(Fe–H) = 1,712, d(Ni–H) = 1,609 d) PDB: 1JQK^[26] e) PDB: 1MJG^[25] f) d(Fe–H) = 1,753, d(Ni–H) = 1,585

Intermediate des vorgeschlagenen Katalysezyklus

Im Folgenden sollen vorstellbare, mechanistische Schritte der Oxidation des Kohlenstoffmonoxids, katalysiert durch den vollständig oxidierten Cluster (vgl. Schema 4.3.3), betrachtet und Vergleiche zwischen den Modellen $[\text{NiFe}_4\text{S}_4]$ (Abbildung 4.3.4), sowie $[\text{NiFe}_4\text{S}_5]$ (Abbildung 4.3.5) angeführt werden.



Schema 4.3.3 Mechanistische Schritte von **A** bis **G** (Indices „S“ und „X“ zeigen die An- oder Abwesenheit des $\mu\text{-S}^{2-}$ -Liganden zwischen Nickel- und Eisenatom an.)

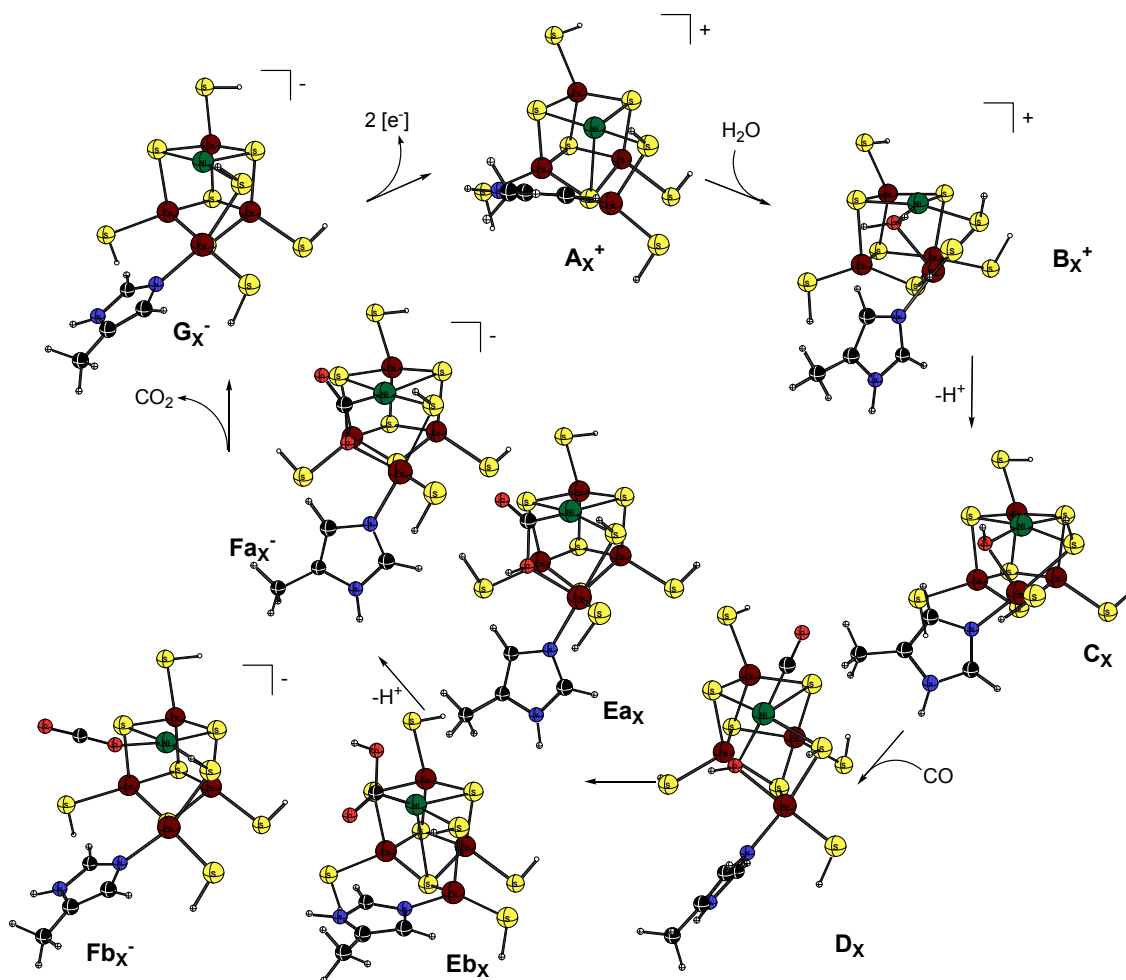


Abbildung 4.3.4 Berechnete Intermediate für die CO-Oxidation durch das [Fe₄NiS₅] C-Cluster Modell A_X⁺.

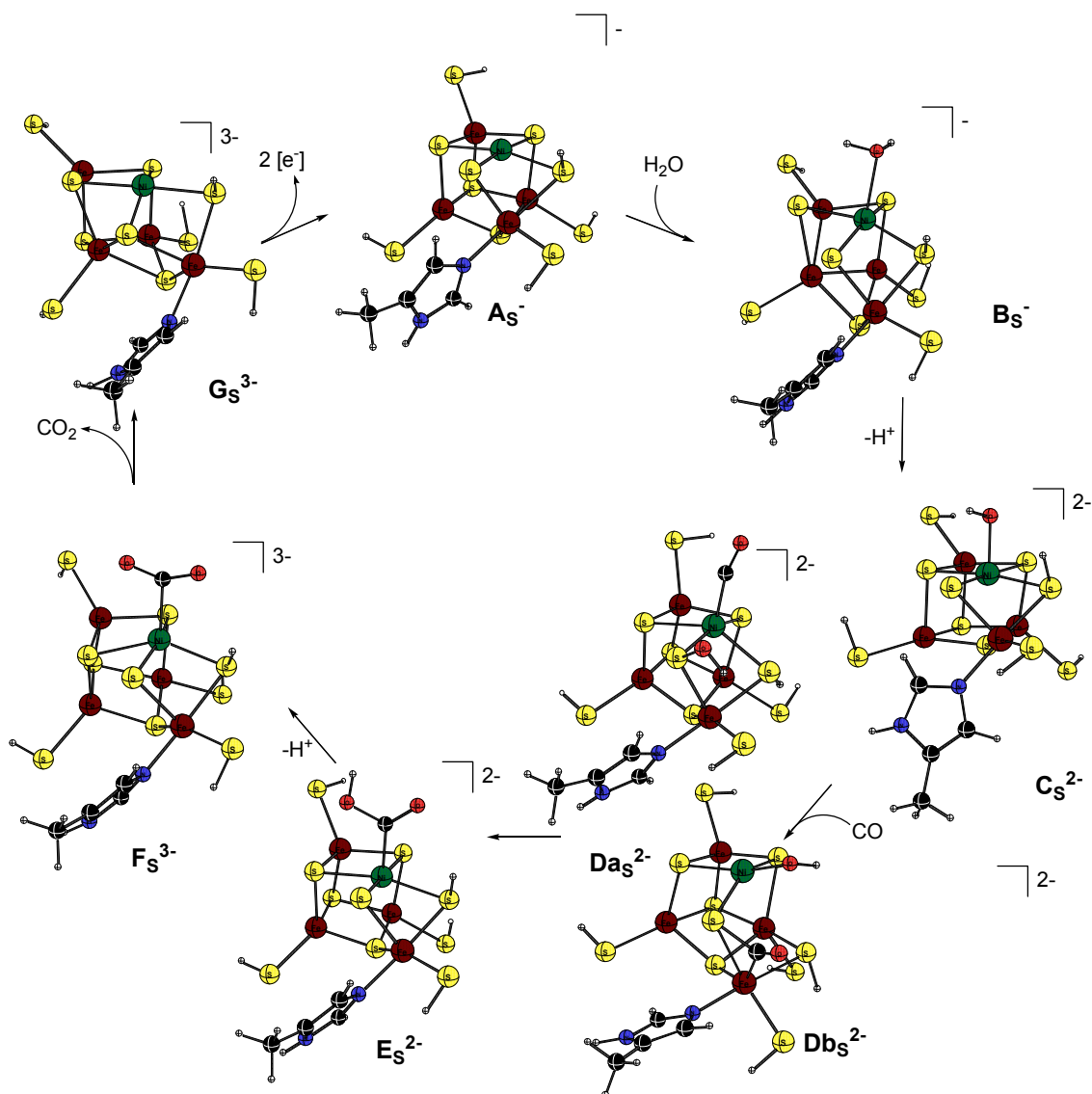


Abbildung 4.3.5 Berechnete Intermediate für die CO-Oxidation durch das $[\text{Fe}_4\text{NiS}_5]$ -Cluster Modell \mathbf{A}_S^- .

Die aus den Koordinaten des PDB Eintrags ISU8^[24] erstellte Startgeometrie für den Modellcluster \mathbf{A}_S^- konvergierte zu einer doppelt verbrückten Struktur: Sowohl der Sulfid-, als auch der Hydrosulfidligand sind an das Nickelatom Ni8 sowie das Eisenatom Fe9 gebunden. Das Nickelatom Ni8 besitzt eine verzerrt planar quadratische Koordinationssphäre mit vier Schwefelliganden, das Eisenatom Fe9 eine trigonal bipyramidale Koordinationssphäre mit 4 Schwefel- und einem Stickstoffliganden. In \mathbf{A}_S^+ ist der Hydrosulfidligand

neben dem Nickelatom Ni8 auch mit der gleichen Bindungslänge an das Eisenatom Fe9 gebunden ($d(\text{Ni8-SH}) = d(\text{Fe9-SH}) = 2,234 \text{ \AA}$). Der Ni8-S1-Abstand ($2,607 \text{ \AA}$) ist verglichen mit $\mathbf{A_s^-}$ ($2,903 \text{ \AA}$) kurz, wodurch das Nickelatom Ni8 eine trigonal pyramidale Koordinationssphäre erhält, die des Eisenatoms Fe9 ist tetraedrisch. Dagegen ist der Abstand zwischen den Metallatomen Ni8 und Fe9 mit $2,681 \text{ \AA}$ im $\mu\text{-S}^{2-}$ verbrückten Modell nicht sehr verschieden vom Abstand im nicht verbrückten Modell ($2,740 \text{ \AA}$). Der Ni8-Fe9-Abstand sinkt in Anwesenheit eines $\mu\text{-H}^-$ Liganden anstelle des $\mu\text{-S}^{2-}$ -Liganden auf $2,546 \text{ \AA}$.

Um den Anfangsschritt des Katalysezyklus, die Wasseraddition, zu modellieren, wurde ein Wassermolekül an den Komplex \mathbf{A} in eine Position zwischen dem Nickelatom Ni8 und dem einzelnen Eisenatom Fe9 eingefügt. In der Abwesenheit der Sulfidbrücke konvergiert die Optimierung der Geometrie zu der erwarteten Struktur mit einem verbrückend gebundenen Wassermolekül ($\mathbf{B_x^+}$). Mit einer zusätzlichen $\mu\text{-S}^{2-}$ -Gruppe in der optimierten Geometrie ($\mathbf{B_s^-}$) ist das Wassermolekül ausschließlich an das Nickelatom gebunden, da wohl keine μ -verbrückenden Liganden mehr zwischen das Nickel- und das Eisenatom koordiniert werden können. Wasser bindet an den Cluster $\mathbf{A_s^-}$ und erhöht so die Koordinationszahl von Nickel auf fünf (quadratisch pyramidal), hierbei aber ändert sich die restliche Geometrie des Clusters nicht wesentlich. In $\mathbf{B_x^+}$ dagegen ist die Koordinationszahl des Nickels wie auch in $\mathbf{A_x^+}$ vier, die Koordinationssphäre ändert sich jedoch von S_4 trigonal pyramidal zu S_3O planar quadratisch (der Ni8-S1-Abstand erhöht sich von $2,607 \text{ \AA}$ in $\mathbf{A_x^+}$ auf $2,890 \text{ \AA}$ in $\mathbf{B_x^+}$). So konnte nur für den $[\text{NiFe}_4\text{S}_4]^-$, nicht aber für den $[\text{NiFe}_4\text{S}_5]^-$ -Modellcluster die Möglichkeit gefunden werden, das Wassermolekül verbrückend zwischen dem Nickel- Ni8 und dem Eisenatom Fe9 zu binden. Diese Art der Koordination ist vermutlich wesentlich für die Aktivierung der Sauerstoff-Wasserstoff-Bindung im koordinierten Wassermolekül. Die Koordination des Wassermoleküls ist mit $-9,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ ohne ($\mathbf{B_x^+}$) und $-2,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ mit verbrückendem S_2^{2-} -Liganden ($\mathbf{B_s^-}$) (vgl. Schema 4.3.3 und Abbildung 4.3.1) exergon.

Der zweite Schritt von **B** zu **C** stellt die Deprotonierung des koordinierten Wassermoleküls dar. In der optimierten Geometrie **C** ist die Bindungsweise der Hydroxylgruppe analog zu der des Wassers in **B**: Am Nickelatom bei dem durch Sulfid verbrückten Modell (**C_S²⁻**) und verbrückend zwischen dem Nickel- und dem Eisenatom in dem Modell ohne μ -S²⁻-Ligand **C_X**. Der Deprotonierungsschritt zu **C** ist nur für das nicht verbrückte Modell exergon (-15,4 kcal mol⁻¹), jedoch endergon für das Modell mit einer zusätzlichen S-Brücke (+63,2 kcal mol⁻¹). Der Abstand zwischen dem Nickelatom Ni8 und dem Schwefelatom S1, der sich während der Wasseraddition vergrößerte (2,607 Å zu 2,890 Å), reduziert sich in diesem Schritt auf 2,391 Å.

Die Addition von Kohlenstoffmonoxid an das Nickelatom des Clusters **C** ergibt **D**. Die optimierte, nicht μ -S²⁻-verbrückte Struktur **D_X** hat die Hydroxylgruppe immer noch in verbrückender Position und das Kohlenstoffmonoxid in trans-Position relativ zur Hydroxylgruppe an das Nickelatom gebunden. Der Abstand zum [Fe₃S₃]-Cluster-S5-Atom ist deutlich angewachsen (von 2,277 Å in **C_X** auf 3,362 Å in **D_X**), wodurch das Nickelatom Ni8 nur noch vierfach koordiniert ist. Dagegen ist die Koordinationsebene deutlich entlang der trans S-Ni8- μ SH-Achse verdreht (die Winkel zwischen den C-Ni8 und den Ni8-S5 Vektoren beträgt 70,4°). Im Fall des Schwefel verbrückten Modellclusters entsteht eine Spezies **D_{aS}²⁻**, in der zwar das Kohlenstoffmonoxid an das Nickelatom gebunden ist, jedoch die Hydroxylgruppe an das verbrückende Schwefelatom bindet, wodurch sich ein Hydrothioperoxidligand (HOS⁻) bildet. Der Koordinationspolyeder des Nickels ändert sich hierbei von quadratisch pyramidal in **C_S²⁻** zu tetraedrisch in **D_{aS}²⁻**.

Es konnten alternative Strukturen lokalisiert werden, in denen das Kohlenstoffmonoxid an das verbrückende Sulfid bindet (z.B. **D_{bS}²⁻**, 5,7 kcal mol⁻¹ energieärmer als **D_{aS}²⁻**). Dennoch verblieben bei keiner der verschiedenen Startgeometrien die Liganden CO, OH⁻ und S²⁻ während der Geometrieoptimierung getrennt. Die Addition des Kohlenstoffmonoxid ist nahezu gleich exergon mit -5,3 kcal mol⁻¹ und -5,1 kcal mol⁻¹ für die [Fe₄NiS₄]- und [Fe₄NiS₅]-Model Cluster.

Für die Ausbildung des Kohlenstoffdioxids muss das ursprünglich vom Wassermolekül stammende Sauerstoffatom den Kohlenstoff des Kohlenstoffmonoxids angreifen. Ein Weg hierfür ist die Isomerisierung des Hydroxyl-Carboxyl-Komplexes **D** zu einem Intermediat **E**, bei dem eine am Nickel gebundene Carboxylgruppe vorliegt. Sowohl für das Modell mit, als auch für das ohne den verbrückenden S^{2-} -Liganden konnten zugehörige stationäre Punkte gefunden werden.

In E_s^{2-} , ist die COOH Gruppe ein axialer Ligand ($d(Ni-C) = 1,932 \text{ \AA}$) des quadratisch pyramidal koordinierten Nickels. Für das $[Fe_4NiS_4]$ Modell konnten zwei stationäre Punkte für **E_x** gefunden werden. In beiden ist die Carboxylgruppe über ihr Kohlenstoffatom an ein verzerrt planar vierfach koordiniertes Nickelatom gebunden ($d(Ni-C) = 1,882 \text{ \AA}$ und $1,883 \text{ \AA}$ in **Ea_x** bzw. **Eb_x**). In **Ea_x** ist das Hydroxid der Carboxylgruppe weiterhin an das Eisenatom Fe9 gebunden ($d(Fe-O) = 1,986 \text{ \AA}$), während bei **Eb_x** diese zusätzliche Bindung fehlt. Die C=O und C-OH Abstände betragen $1,222 \text{ \AA}$ und $1,501 \text{ \AA}$ in **Ea_x**, sowie $1,244 \text{ \AA}$ und $1,394 \text{ \AA}$ in **Eb_x**. Die Isomerisierung **D** → **E** ist nach den Berechnungen für den $[Fe_4NiS_4]$ -Modellkomplex mit $+5,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ endergon und für den $[Fe_4NiS_5]$ -Modellcluster mit $-2,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ leicht exergon. Die Isomerisierung **Ea_x** → **Eb_x** benötigt $+3,7 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Die Geometrieoptimierung des deprotonierten Clusters **Ea_x** konvergierte zur Struktur **Fa_x⁻**, in der das gewinkelte Kohlenstoffdioxid zwischen Nickel und Eisen koordiniert ist. Durch die Deprotonierung gleichen sich die C-O-Abstände an ($1,238 \text{ \AA}$ und $1,299 \text{ \AA}$), während sich der O-C-O-Winkel von $116,1^\circ$ auf $133,3^\circ$ aufgeweitet und sich der Ni-C-Abstand von $1,882 \text{ \AA}$ auf $1,968 \text{ \AA}$ erweitert. Der Eisen-Sauerstoffabstand ändert sich allerdings nicht signifikant, sondern lediglich von $1,986$ auf $1,971 \text{ \AA}$.

Die Geometrieoptimierung des deprotonierten **Eb_x** führte nicht zu einem Carboxylatkomplex sondern lagerte sich zu **Fb_x⁻** um, wobei hier das Kohlenstoffdioxidmolekül mit einem O-C-O-Winkel von $177,4^\circ$ über ein Sauerstoff- an das Nickelatom koordiniert ist ($d(Ni-O) = 2,173 \text{ \AA}$). In diesem Reaktionsschritt, in dem sich aus COOH⁻ ein CO₂ Ligand bildet, wird der Cluster um zwei Elektronen reduziert (alternativ könnte auch ein H- vom Liganden auf

den Cluster transferiert werden, s. u.). Der Cluster \mathbf{Fa}_x^- ist um $4,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ weniger stabil als \mathbf{Fb}_x^- . Dagegen ist in der Anwesenheit des Nickel und Eisen verbrückenden Sulfidliganden das Kohlenstoffdioxid über sein Kohlenstoffatom als axialer Ligand in einem quadratisch pyramidalen Koordinationspolyeder an das Nickelatom koordiniert. Der Ni-C-Abstand ist von $1,932 \text{ \AA}$ in \mathbf{E}_s^{2-} auf $2,178 \text{ \AA}$ in \mathbf{F}_s^{3-} vergrößert. Der O-C-O-Bindungswinkel ändert sich von $118,4^\circ$ auf $144,3^\circ$. Der Transfer des Protons zu einem $(\text{H}_2\text{O})_8$ Wassercluster (wie im ersten Deprotonierungsschritt $\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{C}$) $\mathbf{E} \rightarrow \mathbf{F}$ ist für das nicht verbrückte Modell $\mathbf{Ea}_x \rightarrow \mathbf{Fa}_x^-$ mit $+4,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ leicht endergon und für das nicht verbrückte Modell $\mathbf{Eb}_x \rightarrow \mathbf{Fb}_x^-$ mit $-3,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ leicht exergonisch, für das verbrückte Modell allerdings mit $+36,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ stark endergon.

Die Abgabe von CO_2 aus \mathbf{F}_s^{3-} und \mathbf{Fb}_x^- ergibt \mathbf{G}_s^{3-} bzw. \mathbf{G}_x^- und ist in beiden Fällen mit $-30,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ im ersten und $-7,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ im zweiten Fall mühelos. Bei der Dissoziation von CO_2 aus \mathbf{Fb}_x^- , entsteht ein T-förmig koordiniertes Nickelzentrum ohne weitere wesentliche Geometrieänderungen im restlichen Cluster. Das Entfernen von Kohlenstoffdioxid aus \mathbf{F}_s^{3-} dagegen führt zu erheblichen Verzerrungen: die Koordinationssphäre des Nickelatoms ändert sich von quadratisch pyramidal zu einem Zwischenzustand von quadratisch pyramidal und tetraedisch, wodurch das Eisenatom tetraedisch koordiniert ist, da die Bindung zur verbrückenden SH^- -Gruppe verloren geht.

Der Katalysezyklus wird durch den Übergang von \mathbf{G} zu \mathbf{A} abgeschlossen. Die Zweielektronenoxidation von \mathbf{G}_x^- zu \mathbf{A}_x^+ schließt den Cluster, der Ni8-S1-Abstand verringert sich von $2,925 \text{ \AA}$ in \mathbf{G}_x^- auf $2,607 \text{ \AA}$ in \mathbf{A}_x^+ , der Ni8-Fe9-Abstand von $3,048 \text{ \AA}$ auf $2,740 \text{ \AA}$. Der 5-Methyl-1H-imidazol-Ligand geht hierbei in eine mehr endo-ständige Position über, was sich in der Änderung des Diederwinkels (Ni8-S1-Fe9-N) von $129,5^\circ$ auf $74,7^\circ$ ausdrückt. Die Oxidation von \mathbf{G}_s^{3-} zu \mathbf{A}_s^- erzeugt eine Geometrie, die ähnlich der von \mathbf{F}_s^{3-} ist, was die Idee unterstützt, dass der Cluster reduziert wird, wenn \mathbf{F}_s^{3-} Kohlenstoffdioxid abgibt.

Abschließend bleibt festzustellen, dass der $[\text{Fe}_4\text{NiS}_4]$ -Cluster im Vergleich zu dem $[\text{Fe}_4\text{NiS}_5]$ Modell ein insgesamt sinnvoller Energieprofil für die Oxidation von Kohlenstoffmonoxid darstellt (vgl. Abbildung 4.3.6).

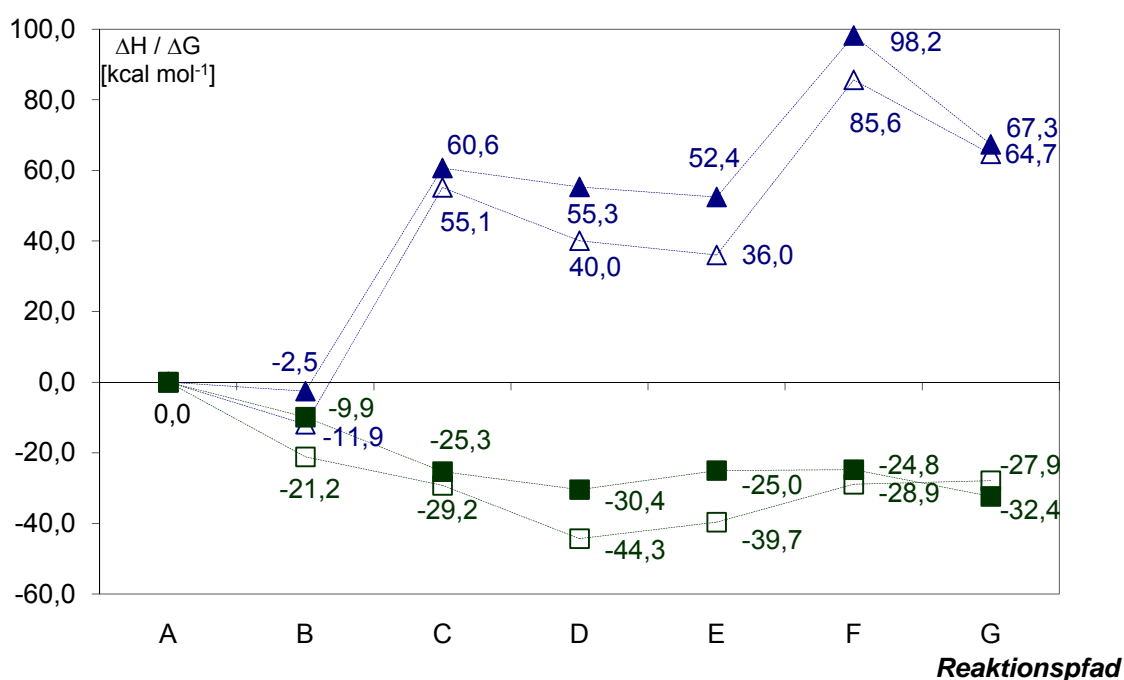


Abbildung 4.3.6 Energieprofil (ΔH (leere Symbole) und ΔG (ausgefüllte Symbole) in kcal mol^{-1}) für die CO-Oxidation durch $[\text{Fe}_4\text{NiS}_4]$ (Quadrate) und $[\text{Fe}_4\text{NiS}_5]$ (Dreiecke) C-Cluster Modelle.

Mechanistische Alternativen

Für die Proteinstruktur der Kohlenstoffmonoxiddehydrogenase wurde ein auf das Nickelatom des C-Clusters weisender Tunnel gefunden^[70]. Daher ist die Bindung des Kohlenstoffmonoxids durch das Nickelatom wahrscheinlich (vgl. vorgeschlagener Mechanismus^[35] in Schema 4.3.3). Für das Modell in dieser Arbeit wurde aber auch die Möglichkeit der Bindung des Kohlenstoffmonoxids an das einzelne Eisenatom Fe9 untersucht. In der entsprechenden Struktur H_x^+ (vgl. Abbildung 4.3.7) wird das Kohlenstoffatom mit einem Abstand $d(\text{Fe}-\text{C}) = 1,801 \text{ \AA}$ an das einzelne Eisenatom Fe9 gebunden, bei gleichzeitigen schwachen Wechselwirkungen mit dem Nickelatom Ni8 ($d(\text{Ni}-\text{C}) = 2,192 \text{ \AA}$, $\varphi(\text{Ni}-\text{Fe}-\text{C}) = 58,6^\circ$, $\varphi(\text{Fe}-\text{C}-\text{O}) = 160,0^\circ$). Durch die anschließende Addition des Wassers an das Nickelatom in H_x^+ , woraus sich I_x^+ ergibt, koordiniert das Kohlenstoffmonoxid nur noch an das Eisenatom ($d(\text{Fe}-\text{O}) = 1,762 \text{ \AA}$, $\varphi(\text{Ni}-\text{Fe}-\text{C}) = 90,0^\circ$, $\varphi(\text{Fe}-\text{C}-\text{O}) = 176,0^\circ$) und steht dabei senkrecht auf dem Ni-Fe-

Vektor. Die Additionsreaktion $\mathbf{A}_x^+ + \text{CO} \rightarrow \mathbf{H}_x^+$ ist exergon mit $-19,4 \text{ kcal mol}^{-1}$, ebenso wie die anschließende Wasseraddition $\mathbf{H}_x^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \mathbf{I}_x^+$ mit $-7,5 \text{ kcal mol}^{-1}$. Das Isomer \mathbf{J}_x^+ , in dem das Kohlenstoffmonoxid am Nickel und das Wasser am Eisen gebunden ist, ist um $10,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ weniger stabil, als das \mathbf{I}_x^+ .

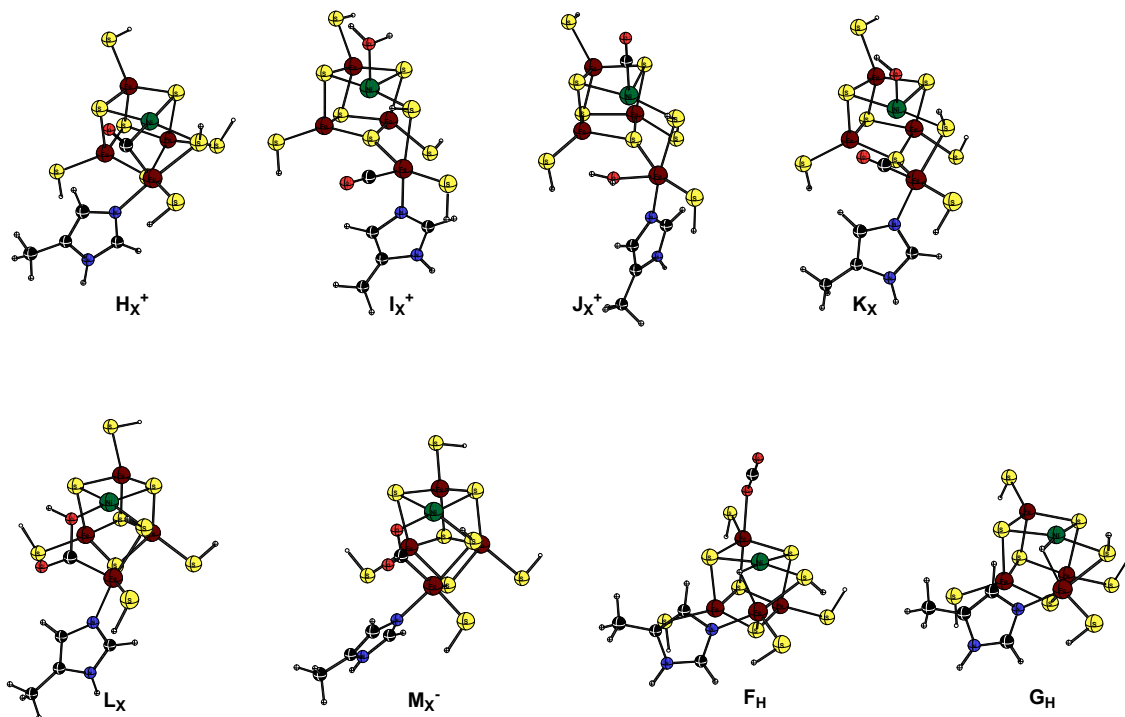


Abbildung 4.3.7 Für die mechanistischen Alternativen relevante optimierte Geometrien der $[\text{Fe}_4\text{NiS}_4]$ C-Cluster Modelle.

Die Addition eines Liganden an das Nickelatom, der anschließend senkrecht zur Ebene Ni8-S5-S7-Fe6 steht, verkürzt den Ni8-S1 Abstand ($2,213$ und $2,282 \text{ \AA}$ in \mathbf{I}_x^+ bzw. \mathbf{J}_x^- verglichen mit $2,662 \text{ \AA}$ in \mathbf{H}_x^+) und verlängert die Abstände Ni8-S5 sowie Ni8-S7 ($2,238$ und $2,279 \text{ \AA}$ in \mathbf{H}_x^+ auf $3,139$ und $2,308 \text{ \AA}$ in \mathbf{I}_x^+ bzw. auf $3,270$ und $2,315 \text{ \AA}$ in \mathbf{J}_x^-). Die Deprotonierung von \mathbf{I}_x^+ ergibt \mathbf{K}_x mit dem Hydroxyliganden am Nickelatom ($d(\text{Ni}-\text{OH}) = 1,835 \text{ \AA}$), wobei hier die Änderungen der Bindungslängen weniger ausgeprägt sind ($d(\text{Ni8}-\text{S1}) = 2,390 \text{ \AA}$, $d(\text{Ni8}-\text{S5}) = 2,670 \text{ \AA}$, $d(\text{Ni8}-\text{S7}) = 2,291 \text{ \AA}$). Der Deprotonierungsschritt ist mit $+1,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ endergon, wodurch \mathbf{K}_x $+5,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ weniger stabil ist, als sein Isomer \mathbf{D}_x . Die Ausbildung der COOH-Gruppe, die über ihr Kohlenstoffatom an das Eisen Fe9 und über ihre

Hydroxygruppe an das Nickelatom Ni8 gebunden ist, ist mit $+6,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ endergon und ergibt \mathbf{L}_x . Die darauf folgende Deprotonierung, welche \mathbf{M}_x^- ergibt, benötigt $+4,3 \text{ kcal mol}^{-1}$. Die Energiebilanz der Kohlenstoffdioxidabspaltung, die \mathbf{M}_x^- in \mathbf{G}_x^- überführt, weist eine Energiebilanz von $-18,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ auf. Die Cluster \mathbf{L}_x und \mathbf{M}_x^- besitzen beide höhere Energien von $+6,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ in Bezug auf ihre Isomere \mathbf{Ea}_x und \mathbf{Fa}_x^- . Das in diesem Reaktionspfad stabilste Intermediat, \mathbf{I}_x^+ , besitzt eine relative Energie von $-27,0 \text{ kcal mol}^{-1}$, aber der Cluster \mathbf{M}_x^- ist nur $+14,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ energieärmer als die Edukte. Nach energetischen Gesichtspunkten ist die ursprüngliche Reaktionsfolge sinnvoller: Die relativen Energien der Intermediate verringern sich in jedem Schritt bis zu $-30,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ für \mathbf{D}_x . Nur moderate $+5,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ werden dann benötigt, um aus \mathbf{D}_x das am wenigsten stabile Intermediat \mathbf{Fa}_x^- , mit einer relativen Energie von $-24,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ zu bilden. Die Gesamtenergiebilanz der Kohlenstoffmonoxidoxidation zu Kohlenstoffdioxid von \mathbf{A}_x^+ bis \mathbf{G}_x^- beträgt $-32,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ (für beide Reaktionspfade).

Aus der Beobachtung, dass mit Kohlenstoffmonoxid versetzte CODH weniger molekularen Wasserstoff entwickelt,^[71,72] und in Analogie zur industriellen Wassergas-Shift-Reaktion ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$), schlossen Volbeda und Fontecilla-Camps,^[69] dass die zwei Elektronen der Kohlenstoffmonoxidoxidation als Nickel und Eisen verbrückendes Hydridion im C-Cluster vorhanden sind. Nach dem Angriff der Hydroxylgruppe an das nickelgebundene Kohlenstoffmonoxid, wodurch sich \mathbf{E} ausbildet (vgl. Abbildung 4.3.1), könnte ein Hydrid zurück in den C-Cluster transferiert werden, und die von der Hydroxylgruppe aufgegebene Position, Nickel und Eisen verbrückend, einnehmen. Ein Hydridligand wäre in der Auflösung der vorhandenen Röntgenstruktur nicht nachzuweisen und würde die ungewöhnliche Koordinationszahl von drei sowohl für den Nickel Ni8, als auch das Eisen Fe9 in der CODH_{Mt} Struktur ausräumen.^[25]

Die Startgeometrie für diese Reaktionsalternative von \mathbf{E}_x zu \mathbf{A}_x , in der das gewinkelte Kohlenstoffdioxid über das Kohlenstoffatom an Nickel gebunden ist, und das Hydrid zwischen Ni8 und Fe9 sitzt, konvergierte zu Cluster \mathbf{F}_H . In diesem Cluster ist das Kohlenstoffdioxid mit einer Bindungslänge von $2,219 \text{ \AA}$

an das Eisenatom Fe6 gebunden, der Winkel Fe-O-CO beträgt 147,3°. Die Isomerisierung von **Ea_x** zu **F_H** benötigt +7,9 kcal mol⁻¹. Die Abspaltung von Kohlenstoffdioxid wandelt **F_H** in **G_H** um und ist mit -9,6 kcal mol⁻¹ exergon. Die Protonierung von **G_H** kann dann Wasserstoff ergeben, wodurch sich wiederum **A_x⁺** bildet. Dieser Reaktionsschritt, in dem ein Proton von [H(H₂O)₈]⁺ übertragen wird, ist mit -27,4 kcal mol⁻¹ exergon. Diese Reaktionsalternative ist somit aus energetischer Sicht eine mögliche Variante.

Berechnungen am reduzierten Reaktionspfad

Wie in der Literatur^[31] beschrieben, scheint der einfach reduzierte Komplex der katalytisch aktive zu sein. Um verschiedene Oxidationszustände vergleichen zu können, wurden für den nicht verbrückten Pfad auch die einfach und zweifach reduzierten Cluster durch verschiedene Gesamtladungen berechnet, beginnend mit +1, 0 und -1 für **A_x**. Die Gesamtladungen sind jeweils hochgestellt angegeben. Während der Reaktionspfad der vollständig oxidierten Spezies bereits diskutiert wurde, und die relevanten Intermediate in Abbildung 4.3.5 gezeigt sind, sind die entsprechenden Intermediate im Reaktionszyklus des einfach (**Red1**) und zweifach (**Red2**) reduzierten Modells in Abbildung 4.3.8 und 4.3.9 angegeben. Das sich daraus ergebende Reaktionsprofil ist in Abbildung 4.3.10 dargestellt.

Die Geometrien der unverbrückten Eduktstrukturen **A_xⁿ** weisen nur wenige signifikante Unterschiede zueinander auf. Der Metall-Metall-Abstand der vollständig oxidierten Form **A_x⁺** (d(Ni8–Fe9) = 2,740 Å) stimmt mit der experimentellen Struktur von Doukov et al.^[25] **expIV** (d(Ni8–Fe9) = 2,606) gut überein. Bei den reduzierten Formen **A_x** und **A_x⁻** beträgt dieser dagegen 3,056 Å bzw. 3,048 Å. Der Abstand zwischen dem Nickelatom Ni8 und dem Schwefelatom S1 korreliert für das doppelt reduzierte Modell (d(Ni8–S1) = 2,925 Å) am besten mit dem experimentell bestimmten Wert der Struktur **expIV** (d(Ni8–S1) = 2,987 Å). Bei den Wasseradduktstrukturen **B_xⁿ** ist der Abstand zwischen dem Nickelatom Ni8 und dem Schwefelatom S1 zwar auch für das einfach reduzierte Modell **B_x** mit 3,032 Å am nächsten an dem experimentellen Wert von **expVI**, vergleicht man die berechnete Struktur jedoch

mit der experimentellen Struktur **explIII** von Drennan et al., in der ein am Nickelatom gebundener Ligand gefunden wurde ($d(\text{Ni8-S1}) = 2,612 \text{ \AA}$), so weist gerade der Wert von **B_x** von den drei verschiedenen Strukturen die größte Differenz hierzu auf.

Die Strukturen der deprotonierten Spezies **C_x** und **C_x²⁻** unterscheiden sich nicht signifikant, allerdings verlängert sich der Abstand $d(\text{Fe8-S1})$ bei der Ein-Elektronen-Reduktion von **C_x** zu **C_x⁻** von $2,402 \text{ \AA}$ auf $4,525 \text{ \AA}$, da sich der Winkel S1-Ni8-Fe9 von $50,1^\circ$ auf $94,1^\circ$ weitet. Die Abstände $d(\text{Fe8-S1})$ sind sowohl bei der experimentellen Struktur von Drennan, wie auch der von Darnault deutlich kleiner ($2,033 \text{ \AA}$ bzw. $1,885 \text{ \AA}$) als im Modell.

Auch in der Spezies **D**, in der das zweite Substratmolekül koordiniert ist, ist der Abstand zwischen dem Eisenatom Fe8 und dem Schwefelatom S1 bei der einfach reduzierten Form **D_x⁻** mit $3,614 \text{ \AA}$ am größten. Die vollständig oxidierte Form liegt mit $2,282 \text{ \AA}$ wieder am nächsten an den experimentellen Werten. Der Carbonylligand ist in der doppelt reduzierten Spezies stärker gewinkelt ($\varphi(\text{Ni8-C-O}) = 127,9^\circ$) als in der vollständig oxidierten Form **D_x** ($\varphi(\text{Ni8-C-O}) = 175,6^\circ$) bzw. der einfach reduzierten Form **D_x⁻** ($\varphi(\text{Ni8-C-O}) = 174,1^\circ$), in denen es fast linear koordiniert wird.

In der durch Isomerisierung entstandenen Form **E** ist der Abstand zwischen dem Nickelatom Ni8 und dem Schwefelatom S1 in der einfach reduzierten Form **E_x⁻** auf $3,178 \text{ \AA}$ aufgeweitet, wohingegen die Abstände der vollständig oxidierten Form (**Ea_x**) und der doppelt reduzierten Form (**E_x²⁻**) mit $2,922 \text{ \AA}$ bzw. $2,953 \text{ \AA}$ genau in dem Bereich des Wertes der experimentellen Struktur **explIV** von $2,987 \text{ \AA}$ liegen.

In der einfach reduzierten Form **F_x²⁻**, die durch den zweiten Deprotonierungsschritt aus **E_x⁻** entsteht, ist der Kohlenstoffdioxidligand im Gegensatz zu der oxidierten Form **Fa_x⁻** und der doppelt reduzierten Form **F_x³⁻** nur über das Kohlenstoff- an das Nickelatom und nicht zusätzlich über ein Sauerstoff- an das Eisenatom gebunden. Die Metall-Metall-Abstände Ni8-Fe9 variieren jedoch nur um $0,05 \text{ \AA}$, die Fe9-S1-Abstände um $0,015 \text{ \AA}$. Der Abstand zwischen dem Nickelatom Ni8 und dem Schwefelatom S1 steigt bei der Reduktion von **Fa_x⁻** zu **F_x²⁻** von $2,524 \text{ \AA}$ auf $2,813 \text{ \AA}$ und bei erneuter Reduktion

zu $\mathbf{F}_\mathbf{x}^{3-}$ auf 2,921 Å, alle drei errechneten Werte liegen aber im Bereich der experimentellen Daten von **explIII** und **explIV** mit 2,612 Å bzw. 2,987 Å.

In den Strukturen der Spezies **G** weisen die vollständig oxidierte Form $\mathbf{G}_\mathbf{x}^-$ und die doppelt reduzierte Form $\mathbf{G}_\mathbf{x}^{3-}$ ähnliche Ni8–S1 und Fe8–S1 Abstände auf ($d_{(\text{Ni8-S1})}\mathbf{G}_\mathbf{x}^- = 2,925$; $d_{(\text{Ni8-S1})}\mathbf{G}_\mathbf{x}^{3-} = 2,977$; $d_{(\text{Fe9-S1})}\mathbf{G}_\mathbf{x}^- = 2,323$; $d_{(\text{Fe9-S1})}\mathbf{G}_\mathbf{x}^{3-} = 2,372$). Bei der einfach reduzierten Form $\mathbf{G}_\mathbf{x}^{2-}$ dagegen sind die Abstände der katalyseaktiven Metalle Ni8 und Fe9 zu dem Clusterschwefelatome S1 stark geweitet ($d_{(\text{Ni8-S1})}\mathbf{G}_\mathbf{x}^{2-} = 3,594$; $d_{(\text{Fe9-S1})}\mathbf{G}_\mathbf{x}^{2-} = 3,437$), der Metall-Metall-Abstand Ni8–Fe9 jedoch auf 2,373 Å gestaucht.

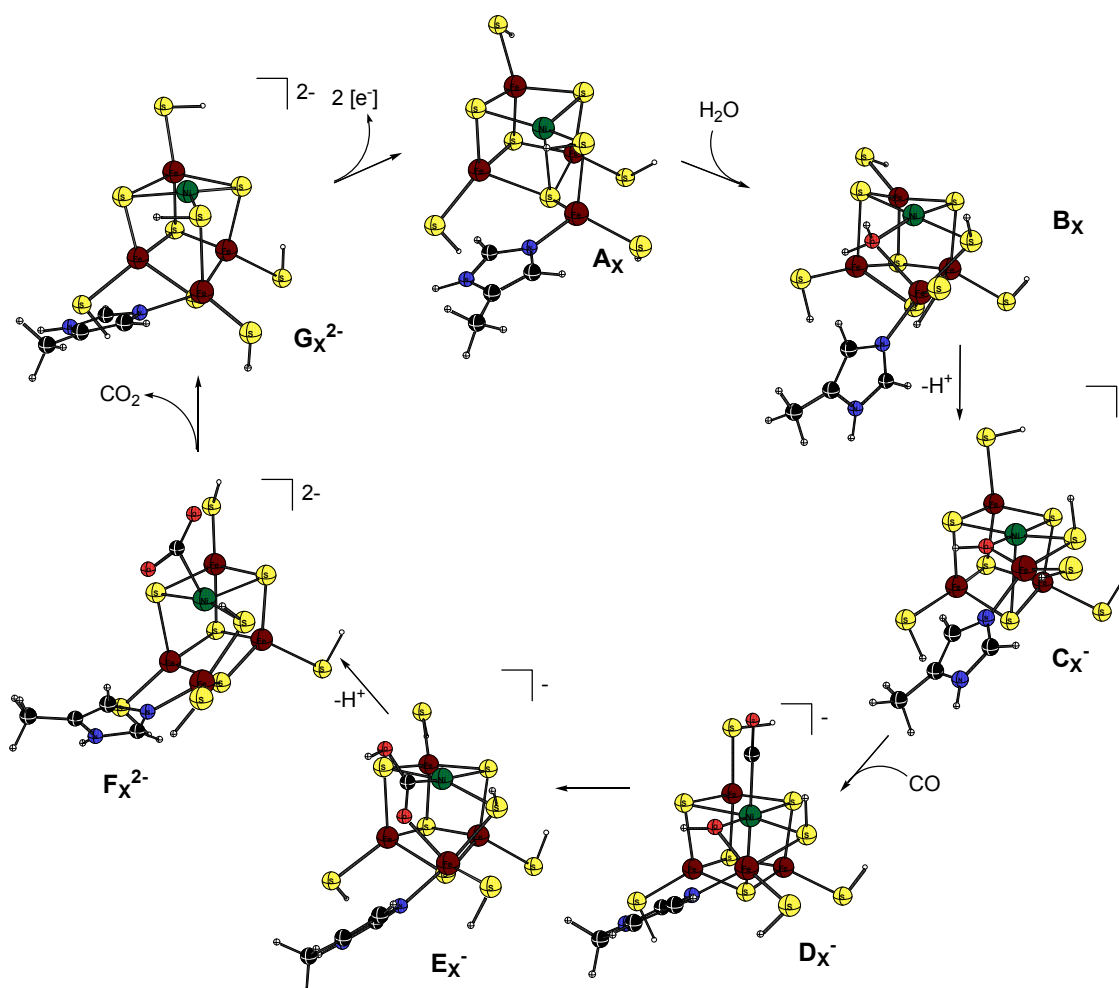


Abbildung 4.3.8 Optimierte Geometrien der [Fe₄NiS₄] C-Cluster Modelle für die CO-Oxidation entlang des einfach reduzierten Pfades (**Red1**).

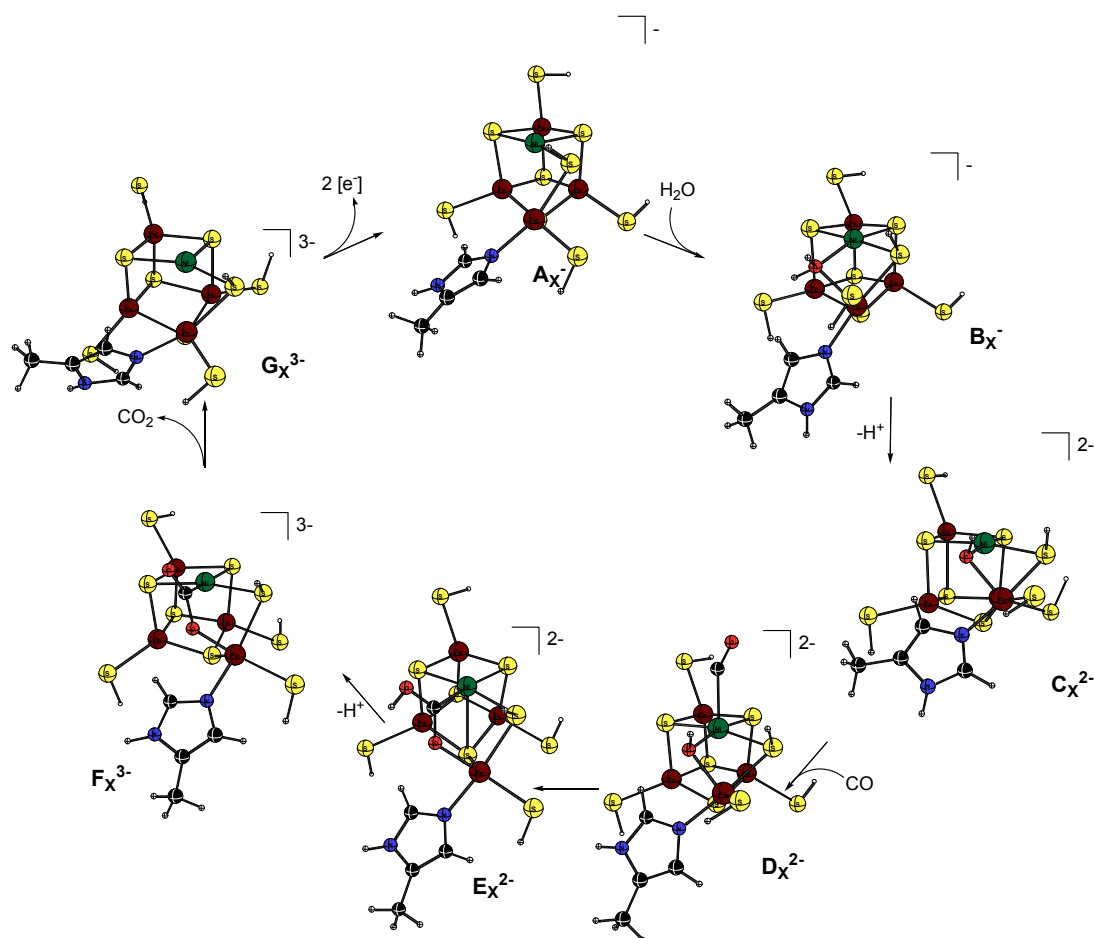


Abbildung 4.3.9 Optimierte Geometrien der $[Fe_4NiS_4]$ C-Cluster Modelle für die CO-Oxidation entlang des zweifach reduzierten Pfades (**Red2**).

Die Startreaktion ist die Addition von Wasser. Sie ist für alle Oxidationszustände exergon. Die frei werdende Energie ist für den vollständig oxidierten und den doppelt reduzierten Komplex ähnlich ($-9,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ bzw. $-14,5 \text{ kcal mol}^{-1}$) aber vom Betrag her für den einfach reduzierten Cluster viel größer ($-34,9 \text{ kcal mol}^{-1}$). Die anschließende Deprotonierung des Wassermoleküls ist für den **Red1** Pfad extrem exergon mit $-58,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ und die darauf folgende Koordination des Kohlenstoffmonoxids endergon mit $+36,7 \text{ kcal mol}^{-1}$. Die im Anschluss folgende Isomerisierung $D_X^{-} \rightarrow E_X^{-}$ ist mit $-1,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ leicht exergon. Entlang des **Red2** Pfades dagegen ist die Deprotonierung $B_X^{-} \rightarrow C_X^{-}$ mit $+28,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ stark endergon und nur im vollständig oxidierten Fall

($\mathbf{B}_x^+ \rightarrow \mathbf{C}_x^+$) scheint die Reaktionsenergie von $-15,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ sinnvoll. Zwischen **C** und **E** verläuft der Reaktionspfad des zweifach reduzierten Modells relativ flach: Die Reaktionsenergien betragen für die Kohlenstoffmonoxidaddition ($\mathbf{C}_x^{2-} + \text{CO} \rightarrow \mathbf{D}_x^{2-}$) $+13,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ und für die Isomerisierung $\mathbf{D}_x^{2-} \rightarrow \mathbf{E}_x^{2-}$ $-13,5 \text{ kcal mol}^{-1}$. Dagegen ist der zweite Deprotonierungsschritt **E** zu **F** mit $+51,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ extrem endergon. Somit hat der vollständig oxidierte Pfad **Ox** die günstigste Energiebilanz. Er ist bei der Kohlenstoffmonoxidaddition leicht exergon ($-5,1 \text{ kcal mol}^{-1}$) und für die Isomerisierung mit $+5,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ nur leicht endergon. Der zweite Deprotonierungsschritt ist schwach endergon mit $+0,2 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Insgesamt konnte mit den angewendeten Methoden für das verwendete polynukleare Modell des C-Clusters nur für den nicht verbrückten, vollständig oxidierten $[\text{Fe}_4\text{NiS}_4]$ Fall ein vernünftiges Energieprofil für die Oxidation von Kohlenstoffmonoxid zu Kohlenstoffdioxid erhalten werden.

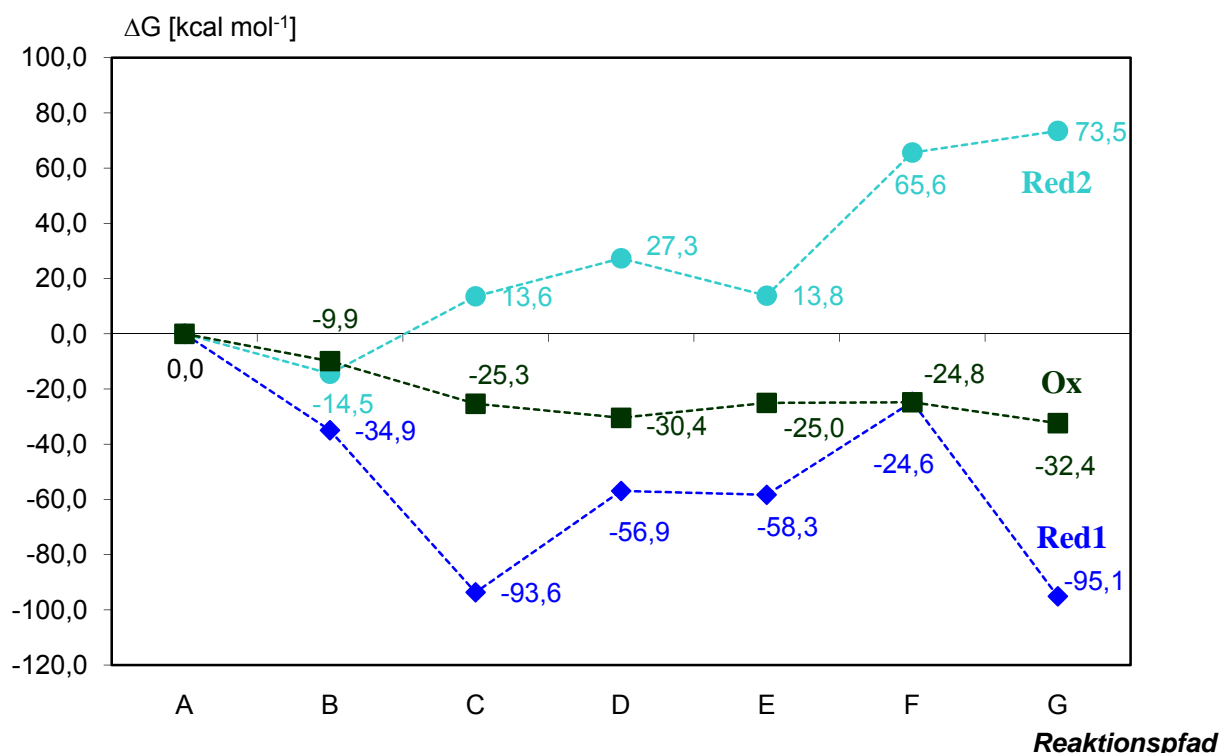
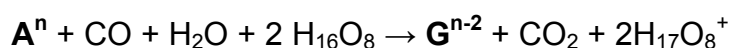


Abbildung 4.3.10 Energieprofile (ΔG) für die CO-Oxidation des vollständig oxidierten (**Ox**), einfach (**Red1**) und zweifach reduzierten (**Red2**) $[\text{Fe}_4\text{NiS}_4]$ C-Cluster Modells.

4.4 Vergleich beider Modelle

Vergleicht man die Geometrieparameter der verschieden großen Modellkomplexe, so erkennt man, dass die Metall-Metallabstände der dinuklearen Modelle immer deutlich geringer sind als in den entsprechenden Strukturen des polynuklearen Modells. Außerdem weisen sie die bessere Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten von Doukov et al.^[25] und Drennan et al.^[26] auf. Der cPrS₃-Ligand stellt als sterische Vereinfachung damit eine gute Lösung dar.

Dagegen zeigen die Reaktionsprofile des polynuklearen Modells in allen Oxidationsstufen ein deutlich flacheres Profil als die dinuklearen Modellkomplexe. Die oxidierten Spezies beider Modelle liefern hierbei jeweils das insgesamt günstigste Reaktionsprofil. Bei dem vollständig oxidierten, polynuklearen Modell ist der am stärksten endergone Reaktionsschritt die Isomerisierung **D_x** → **Eb_x** mit +5,4 kcal mol⁻¹. Die Gesamtreaktion dagegen ist für die einfach reduzierte Spezies des polynuklearen Modells (**Red1**) mit dem höchsten Energiegewinn verbunden. So beträgt der Gesamtenergieumsatz für die Reaktion



bei der einfach reduzierten Spezies des polynuklearen Modells **Red1** -95,1 kcal mol⁻¹, bei dem vollständig oxidierten Modell (**Ox**) sind dies nur -32,4 kcal mol⁻¹. Hierbei sind jedoch in zwei Zwischenstufen von **Red1**, der Kohlenstoffmonoxidaddition und dem Deprotonierungsschritt **E** → **F** +36,7 kcal mol⁻¹ bzw. +33,7 kcal mol⁻¹ notwendig. Bei dem dinuklearen Modell ist die Triplettform mit einer Nettoreaktionsenergie von +138,2 kcal mol⁻¹ die energetisch günstigste des einfach reduzierten Modells **red1**. Betrachtet man alle Oxidationsstufen des dinuklearen Modells, so ist die Sextettform des vollständig oxidierten Modells (**ox**) diejenige, die mit +59,3 kcal mol⁻¹ die am wenigsten endergone Reaktionsenergie besitzt. Sie ist nur wenig energieärmer als die energetisch ungünstigste Form des doppelt reduzierten polynuklearen Modells (**Red2**) mit +73,5 kcal mol⁻¹.

Das Reaktionsprofil von **Red1** weist das insgesamt stabilste Intermediat, den Hydroxokomplex **C_x²⁻**, auf. Dieser liegt in Bezug auf die Eduktstruktur **A_x⁻** mit

-93,6 kcal mol⁻¹ auf dem energetischen Niveau der Produktstruktur **G_x²⁻** mit -95,1 kcal mol⁻¹, allerdings verläuft hier der Reaktionspfad zwischen diesen Intermediaten stark endergon. Im dinuklearen Modell ist das stabilste Intermediat die Quartettspezies der Wasseradduktstruktur des zweifach reduzierten Modells **red2**. Sie liegt im Bezug auf den entsprechenden Eduktkomplex bei -43,7 kcal mol⁻¹.

Die energetisch ungünstigsten Intermediate treten bei dem dinuklearen Modell in den Strukturen **f** und **g** auf, da die in dem Deprotonierungsschritt **e** → **f** entstehenden Ladungskonzentrationen im Vergleich zu dem polynuklearen Modell schlechter verteilt werden können. Hier zeigt einzig das zweifach reduzierte Modell (**Red2**) ähnlich ungünstige Intermediate.

Da bei den dinuklearen Modellen die energetisch günstigsten Intermediate von unterschiedlicher Multiplizität sind, lässt sich ein Reaktionsverlauf vermuten, bei dem die Intermediate in unterschiedlichen elektronischen Zuständen vorliegen könnten.

Das polynukleare Modell liefert somit nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ die realistischeren Ergebnisse.

5 MO-CU-CODH

5.1 Beschreibung der betrachteten Modelle

Für die Berechnungen der molybdän- und kupferabhängigen CODH wurden Molybdän-Komplexe ausgewählt, die zur Modellierung des Metallopterin- einen *cis*-but-2-en-2,3-dithiolat-Liganden tragen. Das Molybdän- und das Kupferatom, das einen Methylsulfidliganden trägt, sind durch einen Sulfidliganden verbrückt. Die Koordinationssphäre des Molybdän wird durch einen Oxo- und einen Hydroxo-, bzw. zwei Oxo-Liganden vervollständigt (vgl. Abbildung 5.1.1).

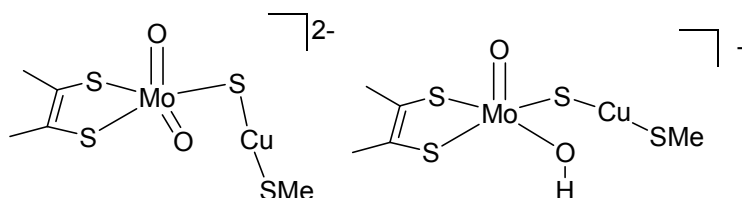


Abbildung 5.1.1 Verwendete Modellkomplexe der Eduktstrukturen

5.2 Ergebnisse und Diskussion

Es wurden verschiedene Strukturen, die für die Oxidationsreaktion relevant sein könnten, berechnet. Diese sind, beginnend mit der Bisoxoform **1** in Abbildung 5.2.1 aufgeführt. Das Kohlenstoffmonoxid bindet an das Kupferatom des Bisoxokomplexes **1** und bildet das Addukt **20** mit einer Bindungsenergie von $+7,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Abbildung 5.2.1).

Der darauf folgende Angriff an das Sauerstoffatom, wodurch sich ein fünfgliedriges cyclisches Intermediat **30** ausbildet, benötigt nur $3,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ an Aktivierungsenergie und ist mit $+6,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ exotherm.

Die Isomerisierung von **30** zu dem viergliedrigen cyclischen Intermediat **40** verläuft mit einer Barriere von $+1,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ sehr leicht und ist thermodynamisch favorisiert ($\Delta E = -13,5 \text{ kcal mol}^{-1}$). Die weitere Isomerisierung von **40** (Cu koordiniert an S) zu dem postulierten Intermediat **50** (Cu koordiniert an O), besitzt nach den Modellrechnungen nur eine kleine thermodynamische Triebkraft ($\Delta E = -1,9 \text{ kcal mol}^{-1}$). Die Eliminierung des

Kohlenstoffdioxids von **4O** und die Addition eines Wassermoleküls (**4O** → **7O**) ist endotherm mit +9,3 kcal mol⁻¹.

Die Substitution des Kohlenstoffdioxids von **3O** durch ein Wassermolekül führt auf direktem Weg zu **7O**. Dieser Reaktionsschritt ist exotherm ($\Delta E = -4,2$ kcal mol⁻¹) und exergonisch ($\Delta G_{298}^0 = -3,7$ kcal mol⁻¹). Der η^2 -Produktkomplex **6O** sollte auch eine Spezies darstellen, in der Wasser das Oxidationsprodukt substituieren könnte.^[73] Es wurde versucht, die zu **3O** entsprechenden Minima mit einem zusätzlichen, an Mo oder Cu gebundenen Wassermolekül zu optimieren. Dazu korrespondierende, stationäre Punkte konnten aber nicht gefunden werden. Auch konnte kein Übergangszustand lokalisiert werden, der **3O** und **6O** verbindet. Ein zu **6O** passendes Minimum, mit einem, das ehemalige Kohlenstoffmonoxid-Sauerstoffatom und das Kupferatom verbrückende Wassermolekül, konnte dagegen optimiert werden. Der Reaktionsschritt **6O** → **6Ob** ist stark exotherm, ($\Delta E = -16,5$ kcal mol⁻¹) aber weniger exergonisch ($\Delta G_{298}^0 = -6,8$ kcal mol⁻¹).

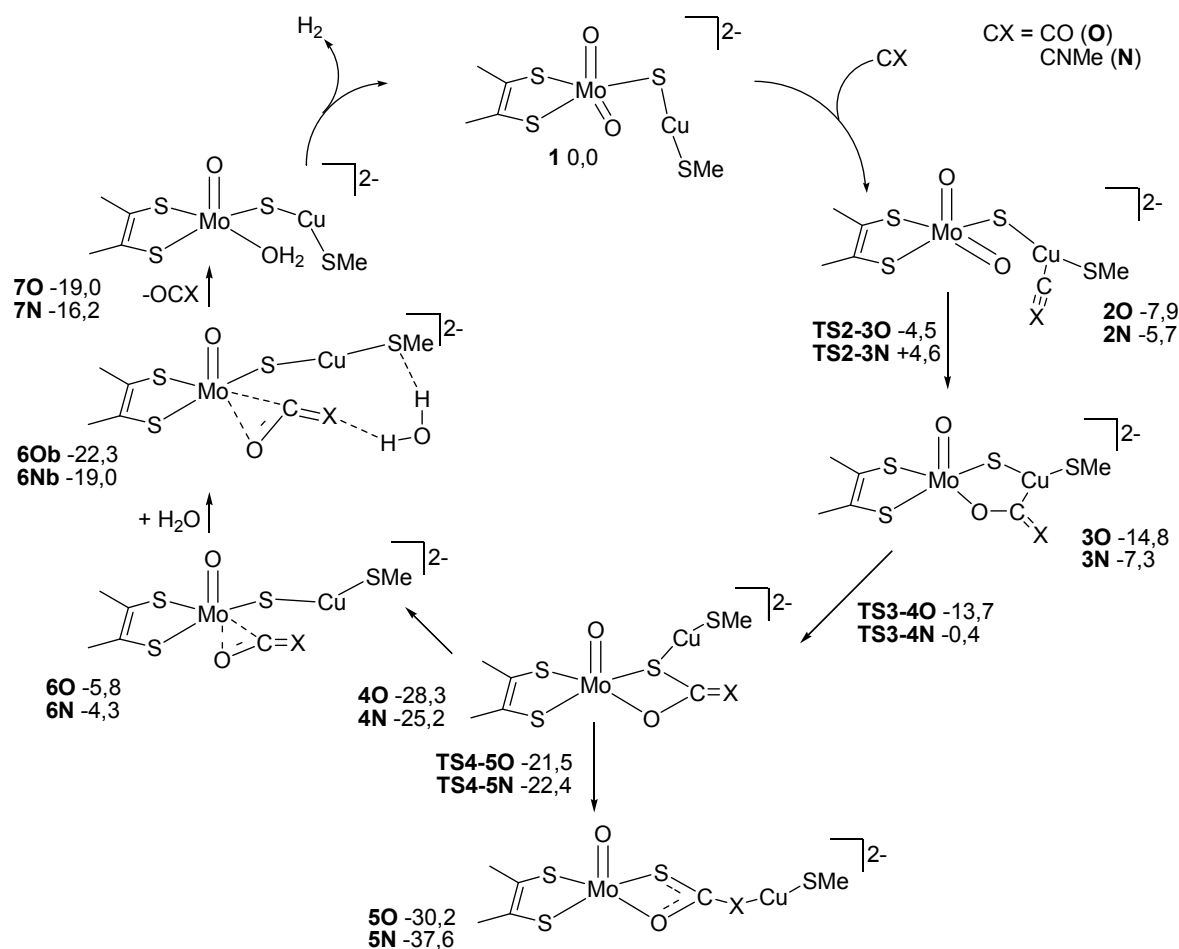


Abbildung 5.2.1 Reaktionszyklus für die CO und die MeNC Oxidation (relative Energiewerte ΔE sind in kcal mol⁻¹ gegeben)

Zusätzlich zu den oben diskutierten Strukturen wurden Analoga mit MeNC als Reaktanden berechnet, um den experimentell gefundenen Inhibitor *t*BuNC zu modellieren. Während sowohl CO, als auch MeNC ähnlich gut an das Kupferzentrum von **1** binden, ist die Reaktion, die das fünfgliedrige, cyclische Intermediat **3** bildet mit einer deutlich höheren Barriere von +10,3 kcal mol⁻¹ für den Angriff des MeNC an das Oxo-Sauerstoffatom ($E_a = +3,4$ kcal mol⁻¹ für die CO Oxidation) ausgestattet. Weitere signifikante Energieunterschiede sind die wesentlich stärker exotherme Bildung ($\Delta E = -37,6$ kcal mol⁻¹) des **5N** und eine erheblich größere Triebkraft für die **4N** → **5N** Isomerisierung, ($\Delta E = -12,4$ kcal mol⁻¹) bei einer gleichzeitig niedrigeren Reaktionsbarriere

($E_a = +2,8 \text{ kcal mol}^{-1}$). Zusammengefasst ist die Bildung von **5** für ein Isonitrilsubstrat gegenüber CO leichter möglich und stärker favorisiert.

Da es nicht klar ist, welche experimentell bestimmte Struktur, $\text{MOO}^{[28]}$ oder $\text{MO}(\text{OH})^{[47]}$, katalytisch aktiv ist, wurden Modellverbindungen für die Oxidation, die mit dem Oxohydroxokomplex **8** startet, zum Vergleich berechnet (Abbildung 5.2.2). Das Kohlenstoffmonoxid koordiniert etwas stärker am Kupferatom von **8** unter Bildung von **90** ($\Delta E = -9,8 \text{ kcal mol}^{-1}$) als bei der Dioxospezies **1** ($\Delta E = -7,9 \text{ kcal mol}^{-1}$). Tautomere von **9**, die am X protoniert sind und einen Bisoxo-Molybdän-Teil aufweisen, konnten nicht optimiert werden. Geometrieoptimierungen solcher Startgeometrien konvergierten zu **10** oder **12**. Bei **10** ist das Substratkohlenstoffatom in die Kupfer-Schwefel-Bindung insertiert und bildet einen sechsgliedrigen Ring aus, der eine $\text{XH}\cdots\text{O}$ Wasserstoffbrücke beinhaltet.

Die Umlagerung von **90** zu **150** oder **180**, mit einem viergliedrigen Ring, der das Molybdänatom, Schwefel, Kohlenstoff und die Hydroxylgruppe beinhaltet, ist mit ca. $+9 \text{ kcal mol}^{-1}$ endotherm. Die Tautomere **160** und **190** sind nicht günstiger. Zusätzlich wird **160** durch eine große Energiebarriere von **150** getrennt ($+35,0 \text{ kcal mol}^{-1}$). Die Isomere **180** und **190**, bei denen das Kupferatom an das ehemalige CO Sauerstoffatom statt an das Schwefelatom gebunden ist, sind auch weniger stabil als das Addukt **90**. Startgeometrien, bei denen anstelle des äquatorialen, der axiale Sauerstoff in **1** und **20** protoniert wurde, wandelten sich während der Optimierung wiederum in Konformere mit axialem Sauerstoff und äquatorialem Hydroxoliganden um. Zusammengefasst scheint der Hydroxo-Oxo-Pfad, der mit **8** startet, unwahrscheinlicher zu sein, da keine stabileren Intermediate als bei dem anfänglichen CO Addukt **90** gefunden wurden. Generell kann der wirksame Katalysezyklus aus einigen Reaktionsschritten der dianionischen Reaktionssequenz (Abbildung 5.2.1) und einigen der monoanionischen Alternative bestehen, wenn dies durch die Anwesenheit entsprechender azider und oder basischer Reste, die H^+ zur Verfügung stellen bzw. aufnehmen können, ermöglicht wird. Allerdings ist keiner der in Abbildung 5.2.2 betrachteten Isomerisierungsschritte gegenüber den analogen Schritten in Abbildung 5.2.1 energetisch begünstigt.

Für die Isonitroxidation ist die Situation weniger klar. Bei Betrachtung der thermodynamischen Stabilität möglicher Intermediate der Reaktionssequenz **9N** → **10N** → **16N** scheinen diese konkurrenzfähig gegenüber der Bisoxoroute **2N** → **3N** → **4N**. Die abschließende Umlagerung zu der Spezies in der das Kupferatom an das Stickstoffatom gebunden ist, wie es experimentell gefunden wurde, ist nur für die deprotonierte Spezies **4N** → **5N** begünstigt, während **16N** → **19N** mit 7,4 kcal mol⁻¹ endotherm ist.

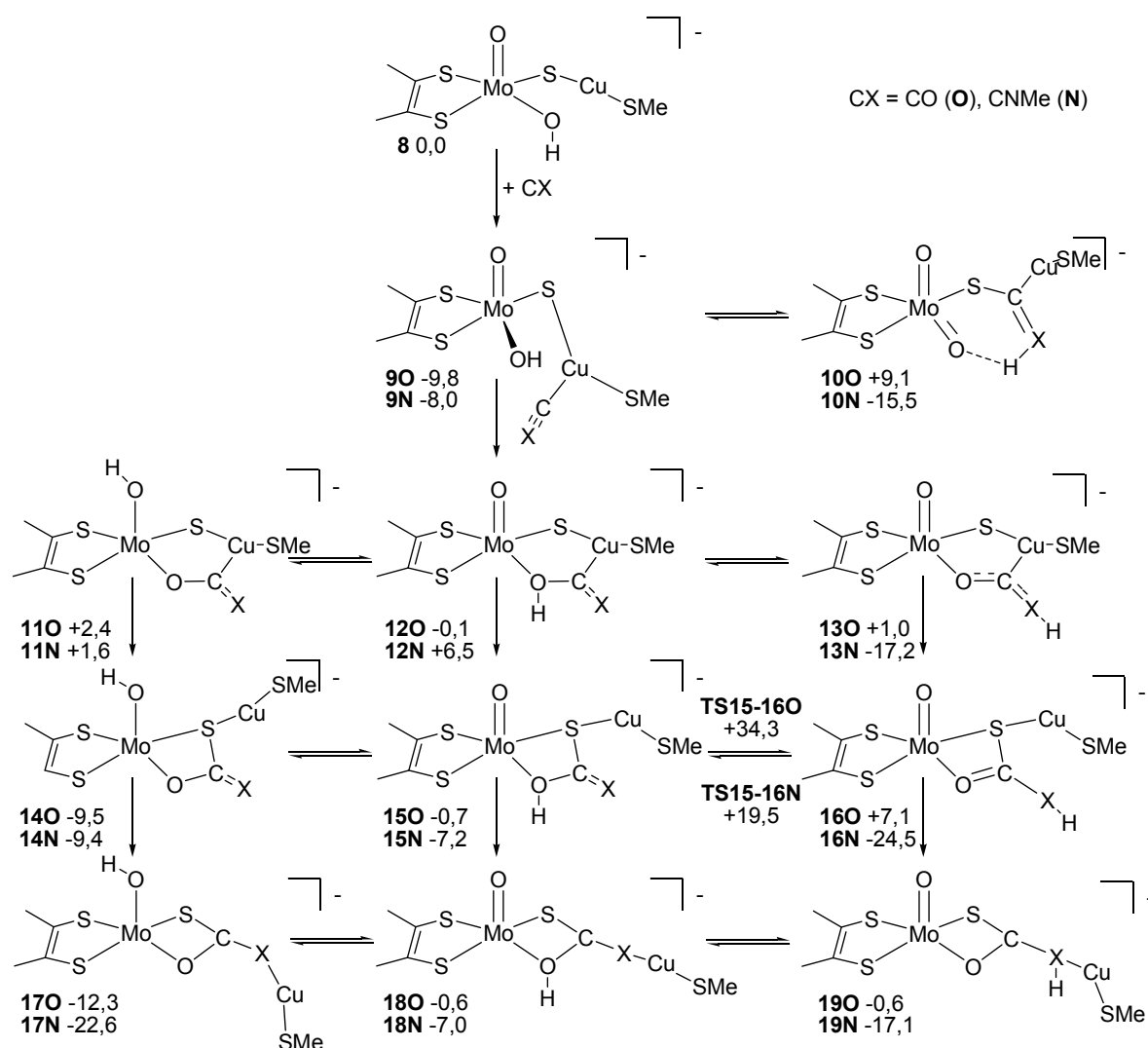


Abbildung 5.2.2 Mögliche Intermediate für die Oxidation von CO (**O**) oder MeNC (**N**) durch den Oxo-Hydroxo-Modellkomplex **8**. Relative Energien sind in kcal mol⁻¹ gegeben.

Zusätzlich wurden Berechnungen von ΔG_{298}^0 für die stationären Punkte der Oxidation von CO und CNMe durch Komplex **1** sowohl mit (COSMO), als auch ohne Einfluss eines umgebenden polarisierbaren Kontinuums durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.2.3 dargestellt. Obwohl die relativen ΔG_{298}^0 Werte etwas positiver sind als die vergleichbaren ΔE Werte, sind die Energieverläufe gleich. Im Folgenden sind die COSMO Ergebnisse angegeben. Die Bildung des Oxidationsproduktes CO₂ ist etwas exergonischer ($\Delta G_{298}^0 = -5,1 \text{ kcal mol}^{-1}$) als bei OCNMe ($-1,4 \text{ kcal mol}^{-1}$). Umgekehrt ist dies bei der Bildung des Intermediats **5** ($\Delta G_{298}^0 = -11,4$ bzw. $-15,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ für X = O bzw. NMe), einem Model für die Inhibierung der Enzymstruktur **B** (vgl. Schema 1.4.1). Dennoch ist dies für beide Substrate, CO und CNMe stärker exergon, als den Auqakomplex **7** und das oxidierte Substrat zu bilden.

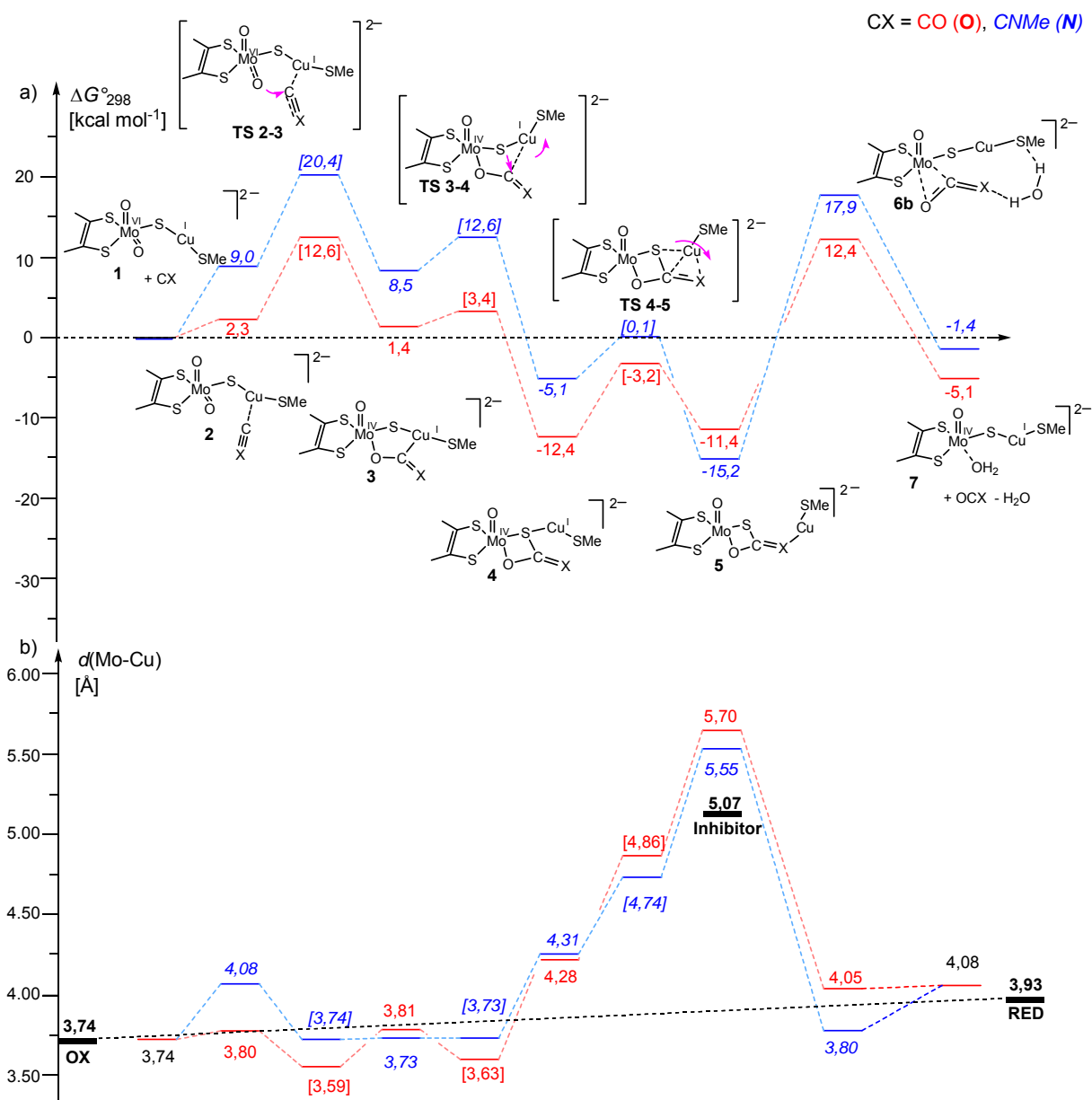


Abbildung 5.2.3 Berechnetes Energieprofil unter Berücksichtigung der Solvenseffekte für die Oxidation von CO und MeNC (Werte kursiv) durch den Bisoxokomplex **1** im Vergleich (a) und die Korrelation mit dem Mo-Cu Abstand der Intermediate und Übergangszustände (beschriftet mit **TS** und in eckigen Klammern) (b). Werte der Röntgenstrukturbestimmungen sind fettgedruckt indiziert.

Das Thiocarbonat Intermediat **5O** ist nicht relevant für die CO-Oxidation durch die CODH. Der berechnete Abstand zwischen den Metallzentren ($d(\text{Mo-Cu})$) in den Modellkomplexen **1** (3,74 Å) und **7** (4,08 Å) stimmt gut mit den Röntgenstrukturdaten der oxidierten (3,74 Å) und reduzierten Form (3,93 Å) des Enzyms überein.^[47] Während der Reaktionsschritte **1** bis **4** kommt es zu keiner bedeutenden Änderung dieses Abstandes $d(\text{Mo-Cu})$ (vgl. Abbildung 5.2.3). Die Isomerisierung **4** \rightarrow **5**, dagegen weist eine substantielle Aufweitung des Mo-Cu Abstandes auf (5,55 Å bzw. 5,70 Å für $X = \text{NMe}$ bzw. O). Hierfür wird zusätzliche Energie in Anwesenheit eines Proteingerüsts benötigt, da dieses die Metallatome daran hindert, sich frei zu bewegen. Dieses ist offensichtlich für den Inhibitor, der in Bezug auf den Mo-Cu-Abstand (5,07 Å) stärker zusammengestaucht ist als die ungehinderten Modellkomplexe **5O** und **5N**. Die thermodynamische Triebkraft der Kupferumlagerung ist augenscheinlich groß genug, um diese notwendige Energie im Fall von $X = \text{NR}$ aber nicht im Falle von $X = \text{O}$ aufzubringen. Das Profil der Potentiellen Energie sollte in Anwesenheit eines Proteingerüsts flacher als das in Abbildung 5.2.3 für das Modell, das keinem äußeren Zwang unterliegt, gezeigt sein.

6 ZUSAMMENFASSUNG

6.1 Ni-Fe-CODH

Die DFT-Berechnungen zeigen, dass der nicht μ -Sulfid verbrückte Cluster die aktive Spezies in der Kohlenstoffmonoxid Dehydrogenase darstellt. Das Energieprofil des $[\text{Fe}_4\text{NiS}_5]$ Modellsystems weist eine deutlich stärker endergone Nettoreaktion als das unverbrückte $[\text{Fe}_4\text{NiS}_4]$ Modell auf. Auch die Deprotonierung des koordinierten Wassers und die des Carboxylkomplexes sind im verbrückten System viel zu energieaufwendig, als dass sie für die Katalyse relevant sein könnten.

Im Vergleich der Oxidationsstufen zeigt nur der vollständig oxidierte Cluster mit einer Gesamtladung von +1 im Edukt-Cluster einen sinnvoll flachen Reaktionspfad. Dies gilt sowohl für die dinuklearen, wie auch für die polynuklearen Modellkomplexe (vgl. Abbildung 6.1.1). Das Modell der einfach reduzierten Spezies des polynuklearen Modells bietet zwar die höchste freiwerdende Reaktionsenergie, jedoch sind im Reaktionspfad die Deprotonierungsschritte viel zu stark endergon, als dass dieses für die Katalyse in Frage käme.

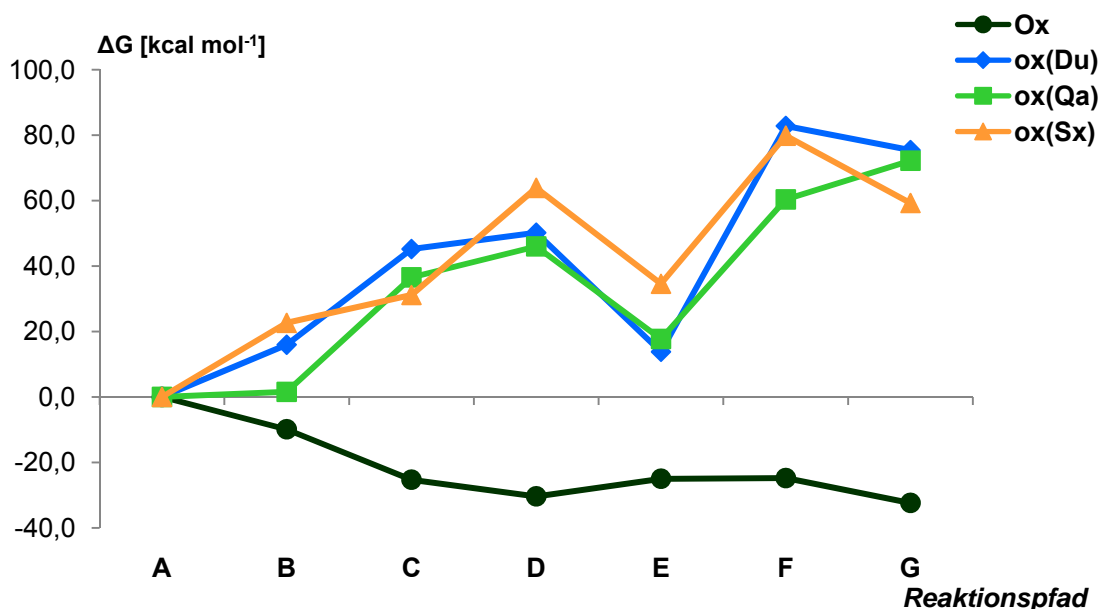


Abbildung 6.1.1 Energieprofile für die CO-Oxidation durch die vollständig oxidierten di- (**ox**) bzw. polynuklearen Modelle (**Ox**).

Das polynukleare Modell scheint in der Modellierung der enzymatischen Katalyse dem dinuklearen Modell deutlich überlegen und liefert insbesondere bei den energetischen Betrachtungen nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ die sinnvolleren Ergebnisse. So ist die energetisch ungünstigste Form des polynuklearen Modells nur wenig energiereicher als die energetisch günstigste des dinuklearen Modells.

Zwar konnte bei dem polynuklearen Modell keine konsistente Übereinstimmung der Geometrieparameter erhalten werden, jedoch weichen die durch Röntgenstrukturanalyse ermittelten Werte schon zwischen einzelnen Experimenten in einer Arbeitsgruppe deutlich von einander ab.

Die betrachteten mechanistischen Alternativen, wie das Auftreten einer Hydridspezies scheinen auf der Basis der durchgeführten Modellrechnungen energetisch möglich zu sein.

6.2 Mo-Cu-CODH

DFT Berechnungen legen nahe, dass die Bisoxoform des Molybdän und Kupfer enthaltenden aktiven Zentrums die katalytische Spezies der CODH ist. Rechnungen zur Hydroxo-Oxoform ergeben keine stabileren Intermediate als das anfängliche CO Addukt dieser Form. Bei der Anwesenheit azider oder basischer Reste, die Protonen zur Verfügung stellen bzw. aufnehmen können, ist ein Auftreten einiger Reaktionsschritte der dianionischen Reaktionssequenz zusammen mit denen der monoanionischen Alternative im wirksamen Katalysezyklus nicht ausgeschlossen. Allerdings ist keiner der Isomerisierungsschritte im dianionischen Modell energetisch gegenüber denen des monoanionischen Modells begünstigt.

Der Hauptunterschied der CO Oxidation im Vergleich zu der MeNC Oxidation durch das aktive $\text{Mo}(\text{O})_2\text{SCu}$ Zentrum liegt zum einen im initialen Angriff des Substrat C-Atoms an das Sauerstoffatom, der für Kohlenstoffmonoxid einfacher ist, und zum anderen in der signifikanten Triebkraft für die Isomerisierung der Cu-S-Bindung des viergliedrigen cyclischen Intermediates **4** zu dem Cu-O- bzw. N- gebundenen Intermediat **5**. Letzteres ist nach Rechnungen nur für die Isonitriloxidation nennenswert.

Demzufolge ist ein Thiocarbonatkomplex **5**, der als analoges Intermediat zu einem charakterisierten Inhibitor-Komplex vorgeschlagen wurde, unwahrscheinlich für den Katalysezyklus der CO-Oxidation.

Es ist möglich, dass das Oxidationsprodukt CO_2 direkt in Struktur **4** durch Wasser ersetzt wird, ein Prozess, der weniger Umlagerungen im aktiven Zentrum, aber vor allem kein Brechen und keine Neubildung der Cu-S-Bindung erfordert.

7 LITERATURVERZEICHNIS

- ¹ G. W. Bartholomew, M. Alexander, *Appl. Environ. Microbiol.*, **1979**, 37, 932-937.
- ² J. G. Ferry, *Annu. Rev. Microbiol.*, **1995**, 49, 305-333.
- ³ Y. S. Do, J. Smeenk, K. M. Broer, C. J. Kisting, R. Brown, T. J. Heindel, T. A. Bobik, A. A. DiSpirito, *Biotechnol. Bioeng.*, **2007**, 97, 279-286.
- ⁴ R. D. Stewart, *Annu. Rev. Pharmacol.*, **1975**, 15, 409-423.
- ⁵ M. D. Maines, *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, **1997**, 37, 517-554.
- ⁶ R. F. Coburn, W. J. Williams, S. B. Kahn, *J. Clin. Invest.*, **1996**, 45, 460-468.
- ⁷ P. Sawle, J. Hammad, I. J. Fairlamb, B. Moulton, C. T. O'Brien, J. M. Lynam, A. K. Duhme-Klair, R. Foresti, R. Motterlini, *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, **2006**, 318, 403-410.
- ⁸ S. Kourembanas, *Antoxid. Redox Signal.*, **2002**, 4, 229-240.
- ⁹ J. Dulak, A. Józkwicz, R. Foresti, A. Kasza, M. Frick, I. Huk, C. J. Green, O. Pachinger, F. Weidinger, R. Motterlini, *Antoxid. Redox Signal.*, **2002**, 4, 291-299.
- ¹⁰ R. C. Koehler, R. J. Traystman, *Antoxid. Redox Signal.*, **2002**, 4, 279-290.
- ¹¹ L. E. Otterbein, *Antoxid. Redox Signal.*, **2002**, 4, 309-319.
- ¹² C. Fin, P. K. Schmitz, R. C. Da Silva, R. Bernabeu, J. H. Medina, I. Izquierdo, *Eur. J. Pharmacol.*, **1994**, 271, 227-229.
- ¹³ C. A. Piantadosi, *Antoxid. Redox Signal.*, **2002**, 4, 259-270.
- ¹⁴ U. Förstermann, T. Münzel, *Circulation*, **2006**, 113, 1708-1714.
- ¹⁵ L. J. Young, W. S. Coughy, *FEBS*, **1990**, 272, 1-6.
- ¹⁶ S. Katsuki, W. Arnold, C. Mittal, F. Murad, *J. Cyclic Nucleotide Res.*, **1977**, 3, 23-35.
- ¹⁷ M. McGregor, *Circulation*, **1982**, 66, 689-692.
- ¹⁸ R. Foresti, R. Motterlini, *Free Radical Research*, **1999**, 31, 459-475.
- ¹⁹ D. Morse, J. Sethi, *Antoxid. Redox Signal.*, **2002**, 4, 331-338.
- ²⁰ A. Verma, D. J. Hirsch, C. E. Glatt, G. V. Ronnett, S. H. Snyder, *Science*, **1993**, 259, 381-384.

- ²¹ V. A. Svetlitchnyi, T. G. Sokolova, M. Gerhardt, N. A. Ringpfeil, N. A. Kostrikina, G. A. Zavarzin, *Syst. Appl. Microbiol.*, **1991**, 14, 254-260.
- ²² P. A. Lindahl; *Origins of Life*, **2001**, 31, 403-434.
- ²³ C. Huber, G. Wächtershäuser, *Science*, **1997**, 276, 245-247.
- ²⁴ H. Dobbek, V. Svetlitchnyi, L. Gremer, R. Huber, O. Meyer, *Science*, **2001**, 293, 1281-1285.
- ²⁵ T. I. Doukov, T. M. Iverson, J. Seravalli, S. W. Ragsdale, C. L. Drennan, *Science*, **2002**, 298, 567-572.
- ²⁶ C. Drennan, J. Heo, M. Sintchak, E. Schreiter, P. Ludden, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2001**, 98, 11973-11978.
- ²⁷ C. Darnault, A. Volbeda, E. Jin Kim, P. Legrand, X. Vernède, P. A. Lindahl, J. C. Fontecilla-Camps, *Nature Struct. Biol.*, **2003**, 10, 271-279.
- ²⁸ M. Gnida, R. Ferner, L. Gremer, O. Meyer, W. Meyer-Klaucke, *Biochemistry*, **2003**, 42, 222-230.
- ²⁹ H. Dobbek, L. Gremer, R. Kiefersauer, R. Huber, O. Meyer, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2002**, 99, 15971-15976.
- ³⁰ J. Broderick in: J. A. McCleverty, T. J. Meyer (Hrsg.), *Comprehensive Coordination Chemistry II*, 8.27, Elsevier, Amsterdam, **2004**, 739-757.
- ³¹ J. Feng, P. A. Lindahl, *Biochemistry*, **2004**, 43, 1552-1559.
- ³² D. M. Fraser, P. A. Lindahl, *Biochemistry*, **1999**, 38, 15706-15711.
- ³³ M. E. Anderson, P. A. Lindahl, *Biochemistry*, **1996**, 35, 8371-8380.
- ³⁴ H. Dobbek, V. Svetlitchnyi, J. Liss, O. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 5382-5387.
- ³⁵ J. Feng, P. A. Lindahl, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 9094-9100.
- ³⁶ M. E. Anderson, P. A. Lindahl, *Biochemistry*, **1994**, 33, 8702-8711.
- ³⁷ J. Seravalli, M. Kumar, W. Lu, S. W. Ragsdale, *Biochemistry*, **1995**, 34, 7879-7888.
- ³⁸ J. Seravalli, M. Kumar, W. Lu, S. W. Ragsdale, *Biochemistry*, **1997**, 36, 11241-11251.
- ³⁹ V. J. DeRose, J. Telser, M. E. Anderson, P. A. Lindahl, B. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 8767-8776.

- ⁴⁰ R. Hille, *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 2757-2816.
- ⁴¹ J. M. Tunney, J. McMaster, C. D. Garner in: J. A. McCleverty, T. J. Meyer (Hrsg.), *Comprehensive Coordination Chemistry II*, 8.18, Elsevier, Amsterdam, **2004**, 459-477.
- ⁴² R. Hille, *Trends Biochem. Sci.*, **2002**, 27, 360-367.
- ⁴³ E. F. Pai, T. Nishino, *Metal Ions in Biological Systems*, **2002**, 39, 431-454.
- ⁴⁴ P. C. Dos Santos, D. R. Dean, Y. Hu, M. W. Ribbe, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 1159-1173.
- ⁴⁵ W. Kaim, B. Schwederski, *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life*, Wiley, Chichester (UK), **1994**.
- ⁴⁶ A. Messerschmidt, R. Huber, T. Poulos, K. Wieghardt, Hrsg.: *Handbook of Metalloproteins*, **2001**, 2, 1149-1413, Wiley, Chichester (UK).
- ⁴⁷ H. Dobbek, L. Gremer, R. Kiefersauer, R. Huber, O. Meyer, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2002**, 99, 15971-15976.
- ⁴⁸ H. Dobbek, L. Gremer, O. Meyer, R. Huber, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **1999**, 96, 8884-8889.
- ⁴⁹ A. F. Miller in: J. A. McCleverty, T. J. Meyer (Hrsg.), *Comprehensive Coordination Chemistry II*, 8.19, Elsevier, Amsterdam, **2004**, 479-506.
- ⁵⁰ D. H. Lee, B. Lucchese, K. D. Karlin in: J. A. McCleverty, T. J. Meyer (Hrsg.), *Comprehensive Coordination Chemistry II*, 8.17.2, Elsevier, Amsterdam, **2004**, 438-444.
- ⁵¹ *Gaussian 03* (Revision B.03); M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick,

- A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople; Gaussian, Inc. (Pittsburgh PA, USA), **2003**.
- ⁵² D. C. Young; *Computational Chemistry*, Wiley & Sons (New York, USA), **2001**.
- ⁵³ H. Hellmann; *J. Chem. Phys.*, **1935**, 3, 61.
- ⁵⁴ W. Koch, M. C. Holthausen; *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH (Weinheim), **2000**.
- ⁵⁵ A. D. Becke; *Phys. Rev. A*, **1988**, 38, 3098.
- ⁵⁶ A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 5648.
- ⁵⁷ C. Lee, W. Yang, R. G. Parr; *Phys. Rev. B*, **1988**, 37, 785-789.
B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss; *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, 157, 200.
- ⁵⁸ J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*, **1986**, 33, 8822.
- ⁵⁹ T. H. Dunning, Jr., P. J. Hay; *Modern Theoretical Chemistry*, Ed. H. F. Schaefer III, Plenum Press (New York, USA), **1976**, 1-28.
P. J. Hay, W. R. Wadt; *J. Chem. Phys.*, **1985**, 82, 270.
W. R. Wadt, P. J. Hay; *J. Chem. Phys.*, **1985**, 82, 284.
P. J. Hay, W. R. Wadt; *J. Chem. Phys.*, **1985**, 82, 299.
- ⁶⁰ Stuttgart RSC 1997 ECP; M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, H. Preuss; *J. Chem. Phys.*, **1987**, 86, 866.
- ⁶¹ Wasserstoff: T. H. Dunning, Jr.; *J. Chem. Phys.*, **1970**, 53, 2823.
Bor-Fluor & Aluminium-Chlor: T. H. Dunning, Jr., P. J. Hay, *Methods of Electronic Structure Theory*, Vol. 3, Ed. H. F. Schaefer III, Plenum Press (New York, USA), **1977**.
- ⁶² S. Huzinaga, J. Anzelm, M. Klobukowski, E. Radzio-Andzelm, Y. Sakai, H. Tatewaki; *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, Elsevier (Amsterdam, Niederlande), **1984**.
- ⁶³ M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *J. Comp. Chem.*, **2003**, 24, 669.

- F. Eckert, A. Klamt, *AIChE J.*, **2002**, 48, 369.
- ⁶⁴ K. S. Kim, M. Dupuis, G. C. Lie, E. Clementi, *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, 131, 451.
- ⁶⁵ D. J. Waks, M. P. Hodges, *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 286, 65.
- ⁶⁶ I. Skin, M. Park, S. K. Min, E. C. Lee, S. B. Suh, K. S. Kim, *J. Chem. Phys.*, **2006**, 125, 234.
- ⁶⁷ www.pdb.org
- ⁶⁸ H. M. Berman, J. Westbrook, Z. Feng, G. Gilliland, T. N. Bhat, H. Weissig, I. N. Shindyalov, P. E. Bourne, *Nucleic Acids Research*, **2000**, 28, 235.
- ⁶⁹ A. Volbeda, J. C. Fontecilla-Camps, *Dalton Trans.*, **2005**, 21, 3443.
- ⁷⁰ E. L. Maynard, P. A. Lindahl; *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 9221.
- ⁷¹ J. Chen, S. Huang, J. Seravalli, H. Gutzman, Jr., D. J. Swartz, S. W. Ragsdale, K. A. Bagley, *Biochemistry*, **2003**, 42, 14822.
- ⁷² S. Menon, S.W. Ragsdale, *Biochemistry*, **1996**, 35, 15814.
- ⁷³ Eine η^2 -Koordination von CO₂ wurde zuvor sowohl experimentell, als auch theoretisch gefunden:
D. H. Gibson, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2063-2095;
U. Pidun, G. Frenking, *Organometalics*, **1995**, 14, 5325-5336.

ANHANG

Publikationen und Posterpräsentationen

Berechnete Energien

Dank

Erklärungen gemäß § 8 (3) b) und c) der Promotionsordnung

Aus dieser Arbeit hervorgegangene Publikationen

"The mechanism of Mo-/Cu-dependent CO dehydrogenase"

Matthias Hofmann, Jutta K. Kassube, Tobias Graf, *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, **2005**, 10 (5), 490-495.

"Density functional study on models for Ni-Fe-dependent carbon monoxide dehydrogenase"

Tobias Graf, Matthias Hofmann, *Journal of Inorganic Biochemistry*, eingereicht am 13. August **2007**.

Posterpräsentationen

„Theoretische Untersuchungen zu Ni/Cu-Komplexen als Modelle zur ACS/CODH“

Tobias Graf, Matthias Hofmann

Berichtskolloquium des DFG-Schwerpunktprogramm 1118: "Sekundäre Wechselwirkungen als Steuerungsprinzip zur gerichteten Funktionalisierung reaktionsträger Substrate"

Walberberg, 06. – 08. Mai 2004 (Deutschland)

"Quantum Chemical Calculations of Ni/Cu-Complexes Modeling ACS/CODH"

Tobias Graf, Matthias Hofmann

Posterbeitrag bei der Eurobic7 (7th European Bioinorganic Chemistry Conference)

29. August – 2. September 2004 Garmisch-Parten-Kirchen (Deutschland).

„DFT Computations on Iron-Nickel-Sulfur Clusters as models for CODH Active Sites“

Tobias Graf, Matthias Hofmann

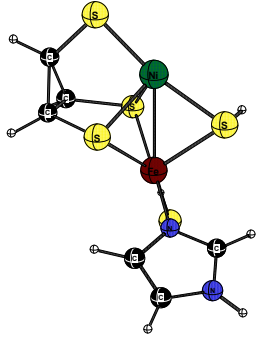
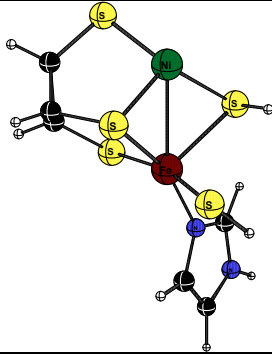
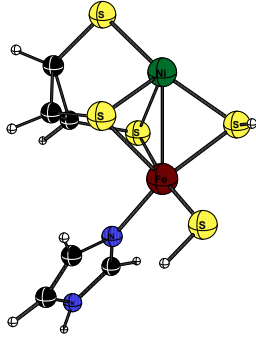
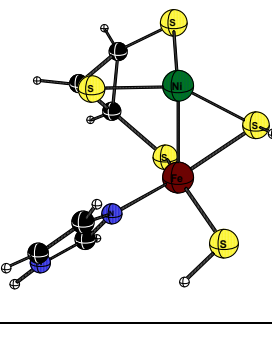
Posterbeitrag bei der Eurobic8 (8th European Bioinorganic Chemistry Conference) 2. – 6. Juli 2006 in Aveiro (Portugal).

Berechnete Energien

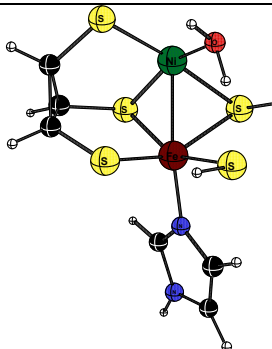
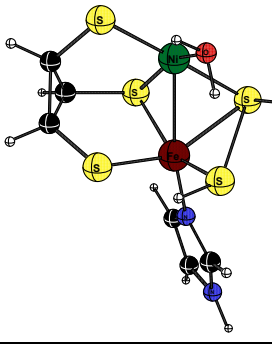
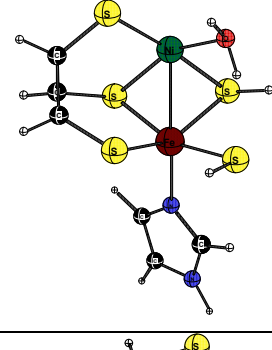
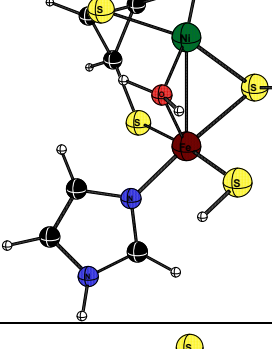
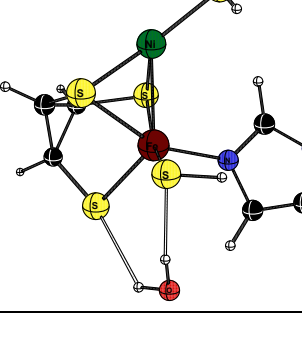
Fe-Ni-CODH

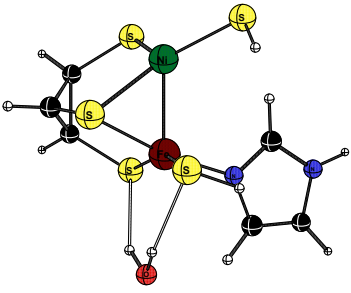
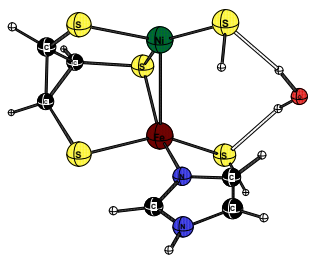
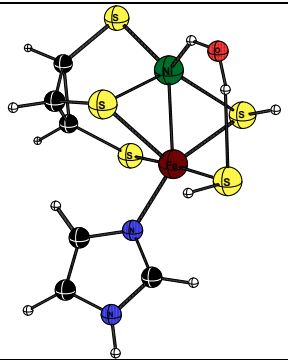
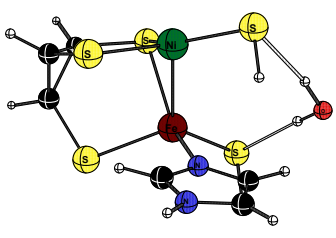
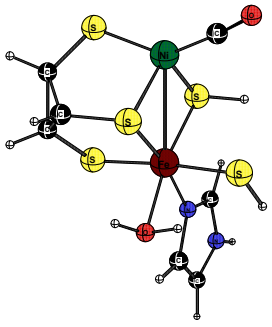
Dinukleares Modell

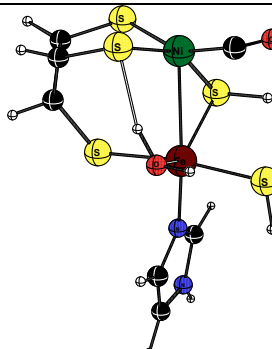
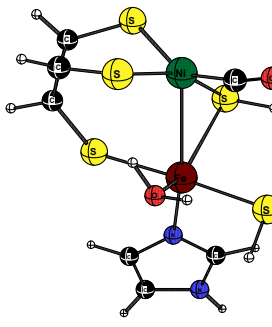
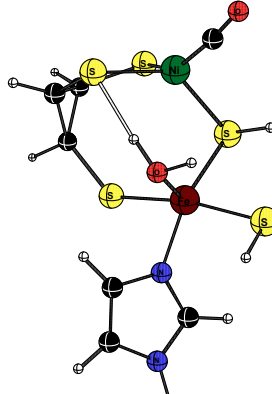
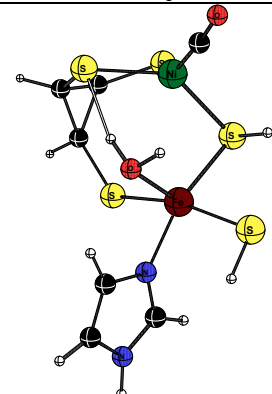
Berechnete absolute Energien in a.u.^a

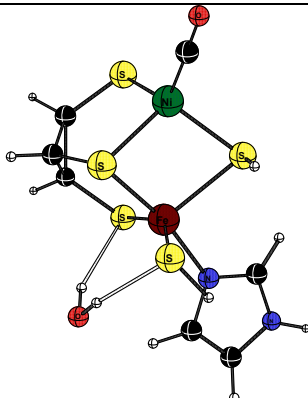
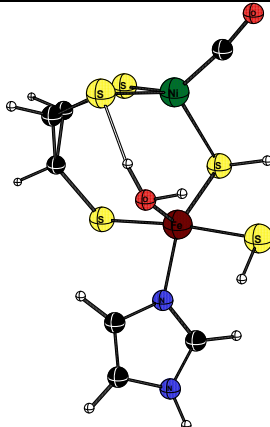
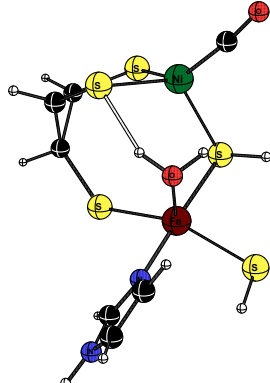
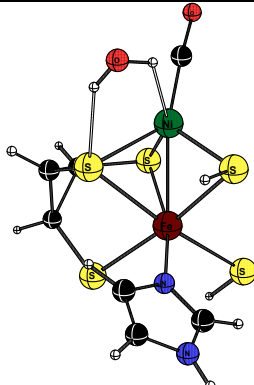
a_{Du}		
BP86/LanI2Dζ	-687.3276431	
ZPE	0.14610	
Gibbs	0.09721	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ	-2629.53443	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ + SCRF	-2629.52378	
a_{Qa}		
BP86/LanI2Dζ	-687.3234958	
ZPE	0.14537	
Gibbs	0.09567	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ	-2629.51979	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ + SCRF	-2629.53308	
a_{Sx}		
BP86/LanI2Dζ	-687.3227923	
ZPE	0.14555	
Gibbs	0.09552	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ	-2629.54704	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ + SCRF	-2629.56702	
a_{Sn}⁻		
BP86/LanI2Dζ	-687.3633955	
ZPE	0.14387	
Gibbs	0.09567	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ	-2629.52611	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ + SCRF	-2629.58992	

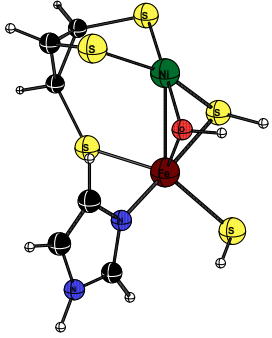
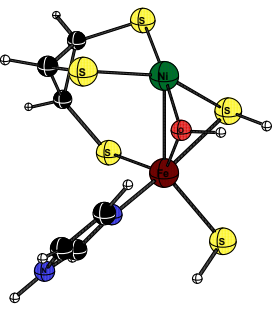
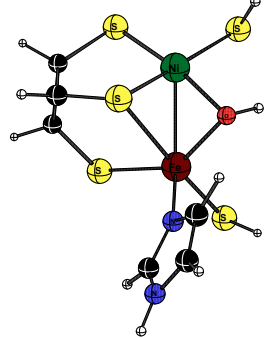
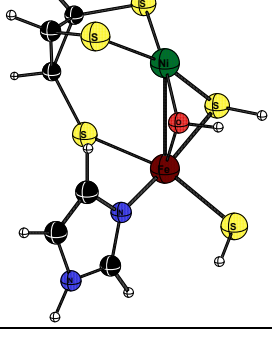
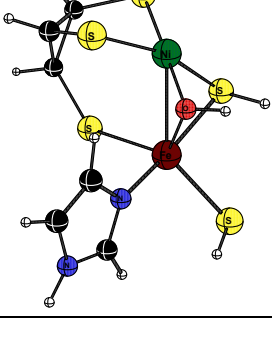
a_{Tr}^-		
BP86/LanI2D ζ	-687.4102220	
ZPE	0.14278	
Gibbs	0.09172	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2629.61022	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2629.67075	
a_{Qi}^-		
BP86/LanI2D ζ	-687.4165353	
ZPE	0.14347	
Gibbs	0.09170	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2629.63222	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2629.69580	
a_{Du}^{2-}		
BP86/LanI2D ζ	-687.3129209	
ZPE	0.14082	
Gibbs	0.09085	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2629.51105	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2629.71317	
a_{Qa}^{2-}		
BP86/LanI2D ζ	-687.3146958	
ZPE	0.14097	
Gibbs	0.09080	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2629.52380	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2629.72639	
a_{Sx}^{2-}		
BP86/LanI2D ζ	-687.3566406	
ZPE	0.13962	
Gibbs	0.08570	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2629.53673	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2629.78663	

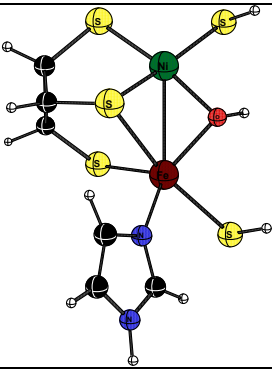
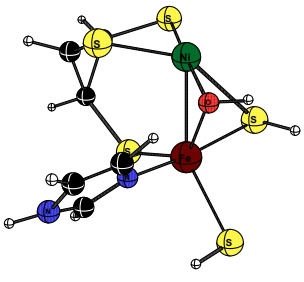
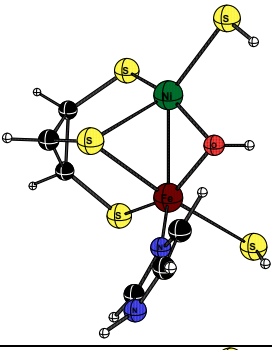
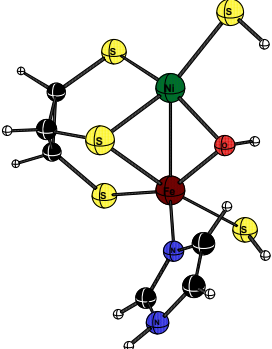
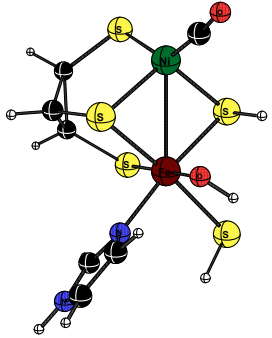
b_{Du}		
BP86/LanI2D ζ	-763.7808174	
ZPE	0.17054	
Gibbs	0.12104	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2629.53443	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2705.96473	
b_{Qa}		
BP86/LanI2D ζ	-763.7861024	
ZPE	0.17050	
Gibbs	0.11942	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2706.00649	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2705.99694	
b_{Sx}		
BP86/LanI2D ζ	-763.7721410	
ZPE	0.16937	
Gibbs	0.11711	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2705.98475	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2705.99512	
b_{Sn}⁻		
BP86/LanI2D ζ	-763.7808322	
ZPE	0.16693	
Gibbs	0.11786	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2705.98860	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2706.06064	
b_{Tr}⁻		
BP86/LanI2D ζ	-763.8573516	
ZPE	0.16706	
Gibbs	0.11322	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2706.08247	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2706.13696	

b_{Qi}^-		
BP86/LanI2D ζ	-763.8590718	
ZPE	0.16773	
Gibbs	0.11434	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2706.08798	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2706.14194	
b_{Du}^{2-}		
BP86/LanI2D ζ	-763.7808174	
ZPE	0.17054	
Gibbs	0.121039	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2629.53443	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2705.964733	
b_{Qa}^{2-}		
BP86/LanI2D ζ	-763.7675227	
ZPE	0.16422	
Gibbs	0.11053	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2705.98343	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2706.25837	
b_{Sx}^{2-}		
BP86/LanI2D ζ	-763.8053016	
ZPE	0.16428	
Gibbs	0.10865	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2706.05685	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2706.24350	
bCO_{Du}		
BP86/LanI2D ζ	-877.0928675	
ZPE	0.17736	
Gibbs	0.12369	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2819.31029	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2819.31513	

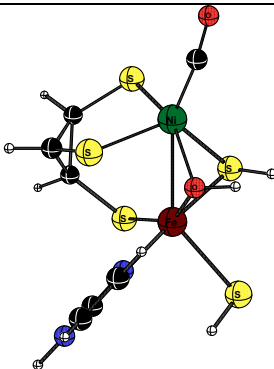
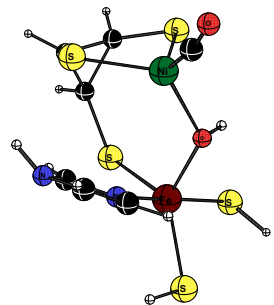
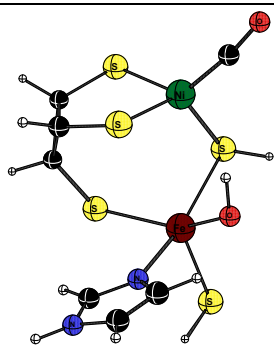
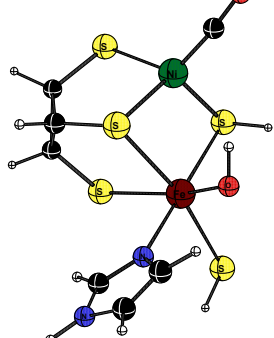
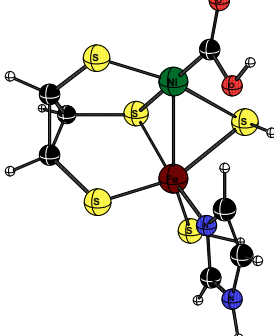
bCO_{Qa}		
BP86/LanI2Dζ	-877.0830239	
ZPE	0.17695	
Gibbs	0.12086	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ	-2819.32126	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ + SCRF	-2819.33131	
bCO_{Sx}		
BP86/LanI2Dζ	-877.0715189	
ZPE	0.17588	
Gibbs	0.11917	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ	-2819.32975	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ + SCRF	-2819.33572	
bCO_{Sn}⁻		
BP86/LanI2Dζ	-877.1368589	
ZPE	0.17630	
Gibbs	0.12342	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ	-2819.35856	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ + SCRF	-2819.41736	
bCO_{Tr}⁻		
BP86/LanI2Dζ	-877.1620069	
ZPE	0.17551	
Gibbs	0.11949	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ	-2819.38970	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ + SCRF	-2819.44738	

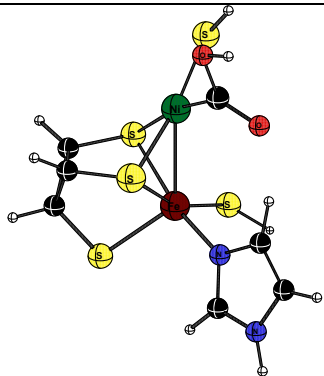
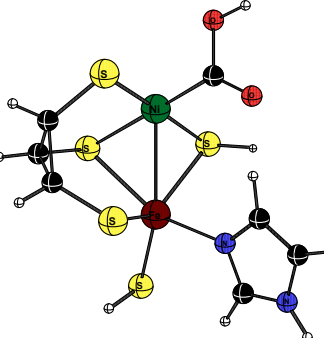
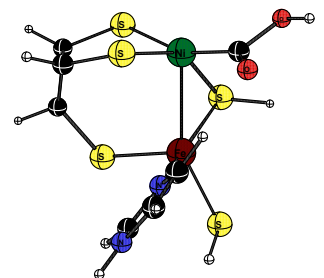
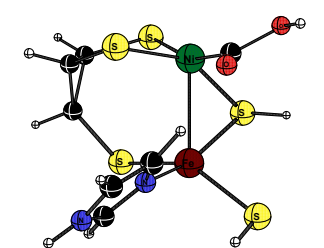
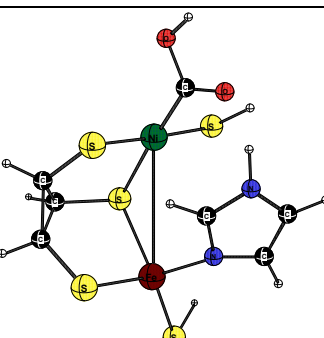
bCO _{Qi} ⁻		
BP86/LanI2Dζ	-877.1906836	
ZPE	0.17515	
Gibbs	0.11821	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ	-2819.43845	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ + SCRF	-2819.48872	
bCO _{Du} ²⁻		
BP86/LanI2Dζ	-877.0927266	
ZPE	0.17183	
Gibbs	0.11525	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ	-2819.28637	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ + SCRF	-2819.48524	
bCO _{Qa} ²⁻		
BP86/LanI2Dζ	-877.1053382	
ZPE	0.17201	
Gibbs	0.11441	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ	-2819.30393	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ + SCRF	-2819.53705	
bCO _{Sx} ²⁻		
BP86/LanI2Dζ	-877.1363041	
ZPE	0.17067	
Gibbs	0.11243	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ	-2819.32421	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ + SCRF	-2819.57548	

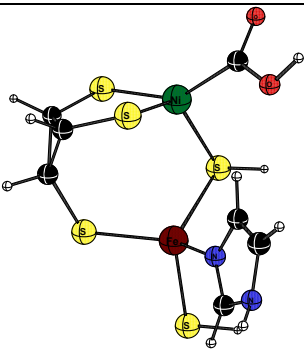
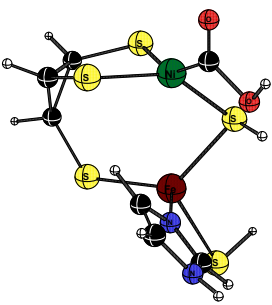
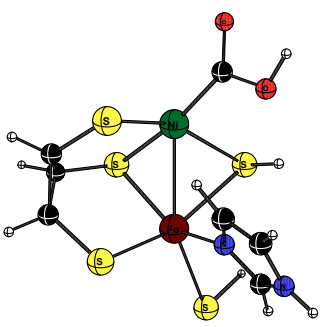
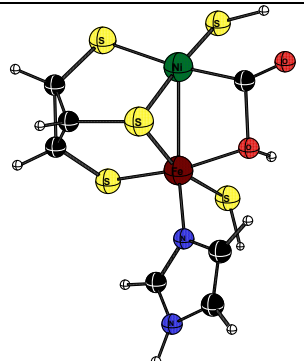
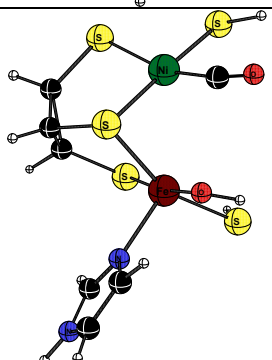
C_{Du}^-		
BP86/LanI2D ζ	-2819.57548	
ZPE	0.15778	
Gibbs	0.10855	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2705.41722	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2705.48483	
C_{Qa}^-		
BP86/LanI2D ζ	-763.2339704	
ZPE	0.15715	
Gibbs	0.10619	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2705.44596	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2705.50711	
C_{Sx}^-		
BP86/LanI2D ζ	-763.2493062	
ZPE	0.15571	
Gibbs	0.10093	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2705.47457	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2705.54455	
$\text{C}_{\text{Sn}}^{2-}$		
BP86/LanI2D ζ	-763.1468083	
ZPE	0.15516	
Gibbs	0.10606	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2705.35496	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2705.56444	
$\text{C}_{\text{Tr}}^{2-}$		
BP86/LanI2D ζ	-763.1659992	
ZPE	0.15450	
Gibbs	0.10342	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2705.38199	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2705.58772	

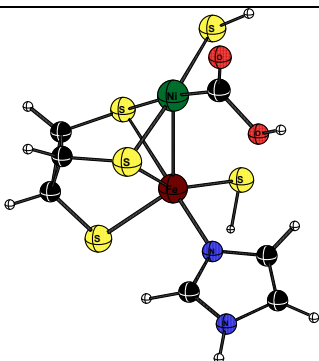
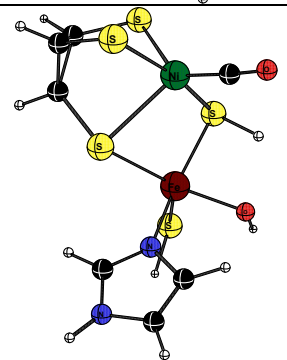
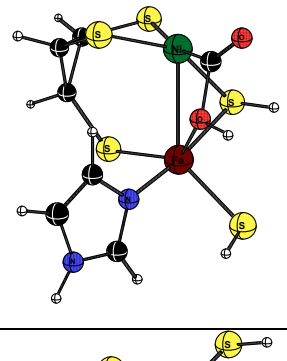
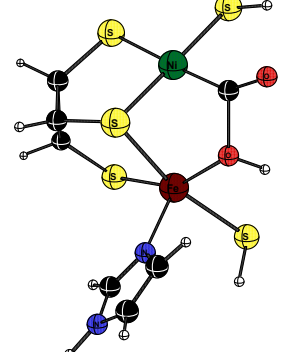
C_{Qi}²⁻		
BP86/LanI2Dζ	-763.1982815	
ZPE	0.15343	
Gibbs	0.09907	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ	-2705.44328	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ + SCRF	-2705.64824	
C_{Du}³⁻		
BP86/LanI2Dζ	-762.9541962	
ZPE	0.15005	
Gibbs	0.09603	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ	-2705.18472	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ + SCRF	-2705.58825	
C_{Qa}³⁻		
BP86/LanI2Dζ	-762.9913452	
ZPE	0.14806	
Gibbs	0.09097	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ	-2705.22621	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ + SCRF	-2705.62059	
C_{Sx}³⁻		
BP86/LanI2Dζ	-762.9949009	
ZPE	0.14783	
Gibbs	0.09046	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ	-2705.23671	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ + SCRF	-2705.65661	
d_{Du}⁻		
BP86/LanI2Dζ	-876.5703582	
ZPE	0.16525	
Gibbs	0.11235	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ	-2818.76842	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ + SCRF	-2818.82610	

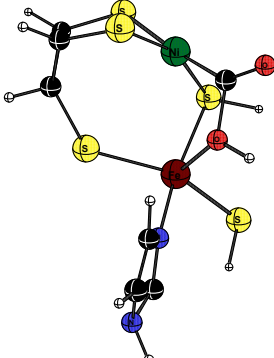
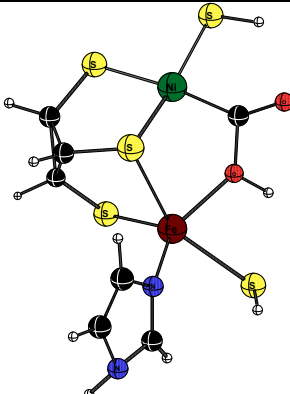
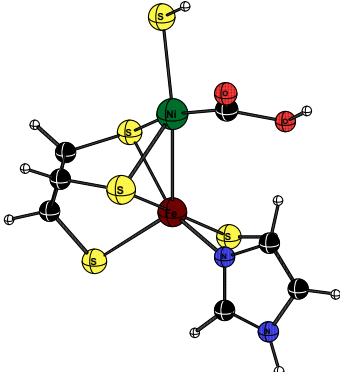
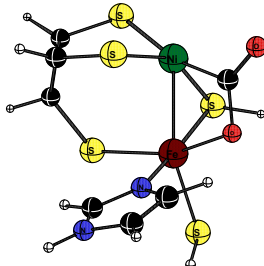
d_{Qa^-}		
BP86/LanI2D ζ	-876.5480873	
ZPE	0.16370	
Gibbs	0.10799	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2818.78261	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2818.83925	
d_{Sx^-}		
BP86/LanI2D ζ	-876.5511771	
ZPE	0.16321	
Gibbs	0.10779	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2818.78600	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2818.84461	
$d_{Sn^{2-}}$		
BP86/LanI2D ζ	-876.4671346	
ZPE	0.16119	
Gibbs	0.10740	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2818.69059	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2818.88649	
$d_{Tr^{2-}}$		
BP86/LanI2D ζ	-876.5085895	
ZPE	0.16098	
Gibbs	0.10400	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2818.74827	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2818.94023	

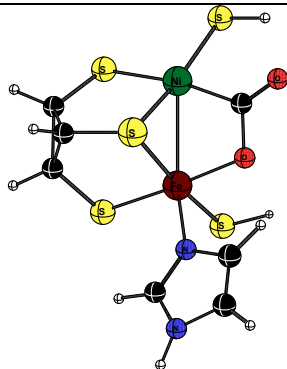
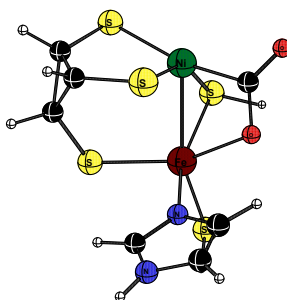
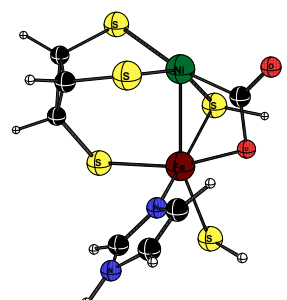
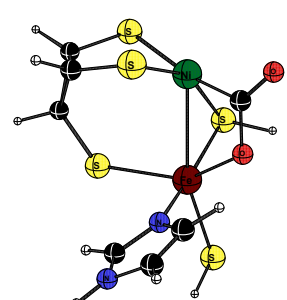
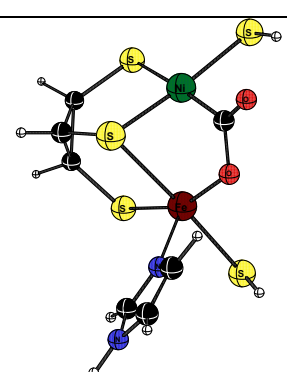
d_{Qi}^{2-}		
BP86/LanI2D ζ	-876.5001448	
ZPE	0.16106	
Gibbs	0.10491	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2818.73233	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2818.93319	
d_{Du}^{3-}		
BP86/LanI2D ζ	-876.3225688	
ZPE	0.15942	
Gibbs	0.10260	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2818.56013	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2818.95684	
d_{Qa}^{3-}		
BP86/LanI2D ζ	-876.3303121	
ZPE	0.15602	
Gibbs	0.09462	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2818.55486	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2818.96354	
d_{Sx}^{3-}		
BP86/LanI2D ζ	-876.3349081	
ZPE	0.15679	
Gibbs	0.09708	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2818.59352	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2819.00346	
e_{Du}^{-}		
BP86/LanI2D ζ	-876.5850224	
ZPE	0.16706	
Gibbs	0.11516	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2818.81398	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2818.87649	

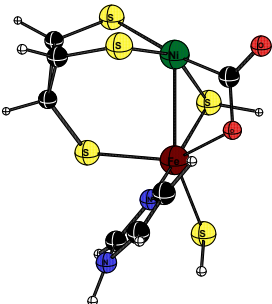
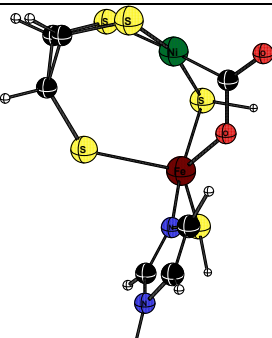
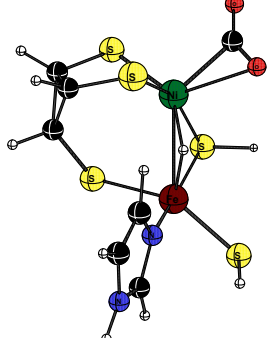
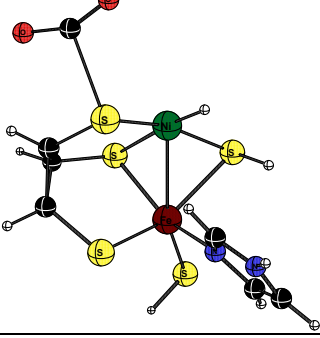
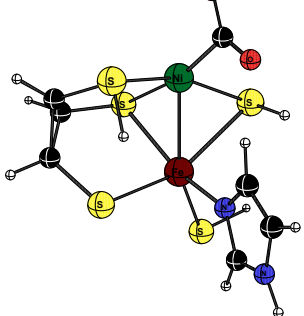
e_{Qa}^-		
BP86/LanI2DZ	-876.5832671	
ZPE	0.16636	
Gibbs	0.11164	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2DZ	-2818.82614	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2DZ + SCRF	-2818.89148	
e_{Sx}^-		
BP86/LanI2DZ	-876.5726643	
ZPE	0.16515	
Gibbs	0.10932	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2DZ	-2818.83961	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2DZ + SCRF	-2818.89956	
e_{Sn}^-		
BP86/LanI2DZ	-876.4734711	
ZPE	0.16336	
Gibbs	0.11096	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2DZ	-2818.68196	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2DZ + SCRF	-2818.88159	
e_{Tr}^{2-}		
BP86/LanI2DZ	-876.4949035	
ZPE	0.16344	
Gibbs	0.10916	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2DZ	-2818.73979	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2DZ + SCRF	-2818.93766	
e_{Qi}^{2-}		
BP86/LanI2DZ	-876.5498868	
ZPE	0.16303	
Gibbs	0.10710	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2DZ	-2818.82636	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2DZ + SCRF	-2819.00266	

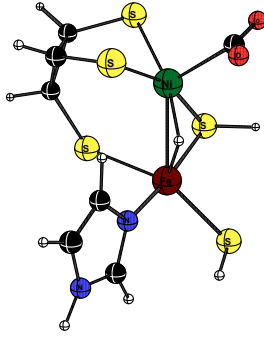
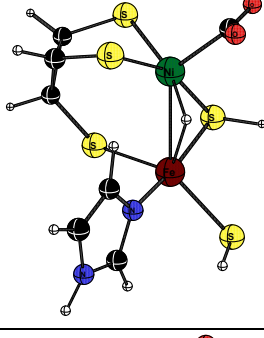
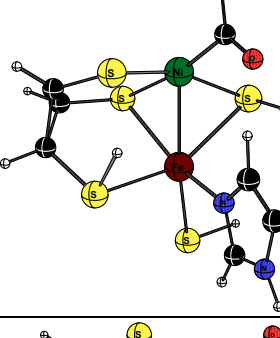
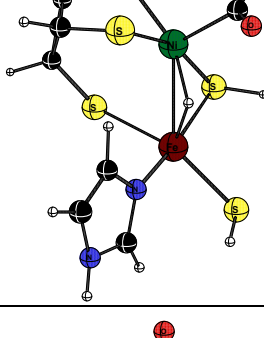
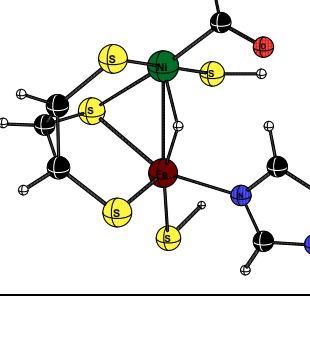
e_{Du}^{3-}		
BP86/LanI2D ζ	-876.2975565	
ZPE	0.15561	
Gibbs	0.09542	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2818.55587	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2818.94097	
e_{Qa}^{3-}		
BP86/LanI2D ζ	-876.3107920	
ZPE	0.15750	
Gibbs	0.09748	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2818.56616	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2818.90278	
e_{Sx}^{3-}		
BP86/LanI2D ζ	-876.3207672	
ZPE	0.15745	
Gibbs	0.09647	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2818.57645	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2819.00200	
eb_{Du}^-		
BP86/LanI2D ζ	-876.5634774	
ZPE	0.16516	
Gibbs	0.11221	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2818.78457	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2818.88395	
eb_{Qa}^-		
BP86/LanI2D ζ	-876.5742025	
ZPE	0.16410	
Gibbs	0.10565	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2818.82541	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2818.88199	

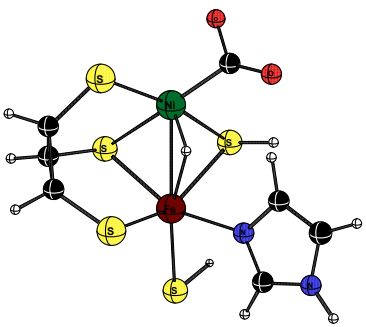
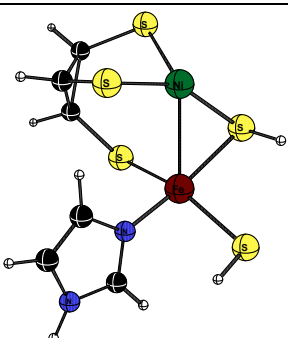
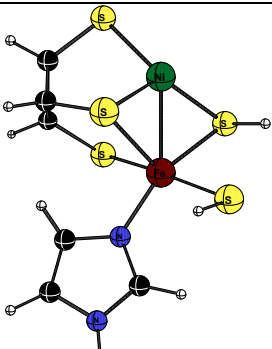
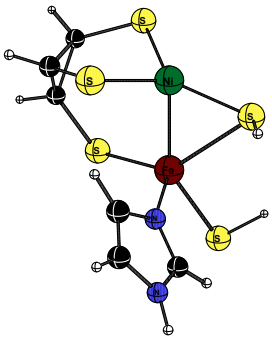
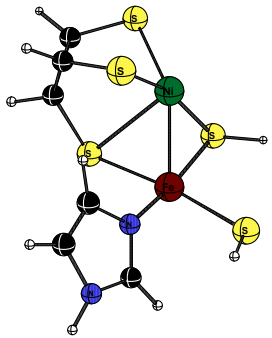
eb _{Sx} ⁻		
BP86/LanI2Dζ	-876.5670749	
ZPE	0.16451	
Gibbs	0.10656	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ	-2818.83255	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ + SCRF	-2818.89012	
eb _{Sn} ²⁻		
BP86/LanI2Dζ	-876.4845240	
ZPE	0.16131	
Gibbs	0.10698	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ	-2818.69074	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ + SCRF	-2818.88802	
eb _{Tr} ²⁻		
BP86/LanI2Dζ	-876.4934395	
ZPE	0.16274	
Gibbs	0.10862	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ	-2818.73572	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ + SCRF	-2818.93441	
eb _{Qi} ²⁻		
BP86/LanI2Dζ	-876.5136997	
ZPE	0.16123	
Gibbs	0.10267	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ	-2818.77560	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ + SCRF	-2818.97590	

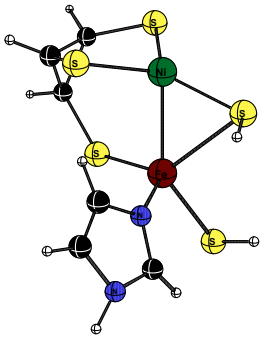
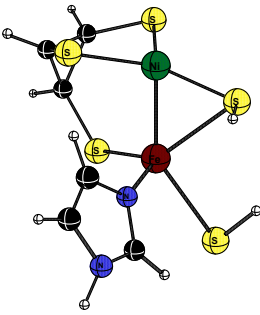
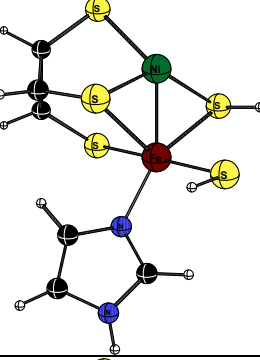
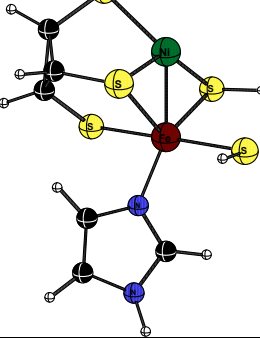
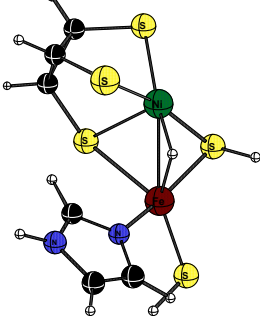
eb _{Du} ³⁻		
BP86/LanI2Dζ	-876.2826225	
ZPE	0.15857	
Gibbs	0.10384	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ	-2818.52826	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ + SCRF	-2818.90002	
eb _{Qa} ³⁻		
BP86/LanI2Dζ	-876.3269057	
ZPE	0.15614	
Gibbs	0.09764	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ	-2818.56627	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ + SCRF	-2818.96909	
eb _{Sx} ³⁻		
BP86/LanI2Dζ	-876.3205840	
ZPE	0.15715	
Gibbs	0.09836	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ	-2818.57243	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ + SCRF	-2818.99998	
f _{Du} ²⁻		
BP86/LanI2Dζ	-875.9208802	
ZPE	0.15389	
Gibbs	0.10154	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ	-2818.13980	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ + SCRF	-2818.34245	

f_{Qa}^{2-}		
BP86/LanI2D ζ	-875.9413901	
ZPE	0.15353	
Gibbs	0.09900	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2818.18257	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2818.38654	
f_{Sx}^{2-}		
BP86/LanI2D ζ	-875.9308525	
ZPE	0.15262	
Gibbs	0.09713	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2818.19026	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2818.38773	
f_{Sn}^{3-}		
BP86/LanI2D ζ	-875.7245574	
ZPE	0.15061	
Gibbs	0.09856	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2817.94715	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2818.37111	
f_{Tr}^{3-}		
BP86/LanI2D ζ	-875.7367958	
ZPE	0.15008	
Gibbs	0.09603	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2817.96927	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF		
f_{Qi}^{3-}		
BP86/LanI2D ζ	-875.7580232	
ZPE	0.14883	
Gibbs	0.09026	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2818.02376	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2818.45133	

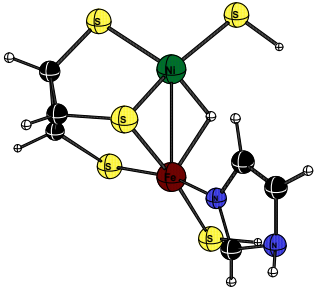
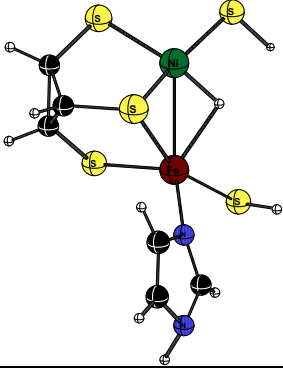
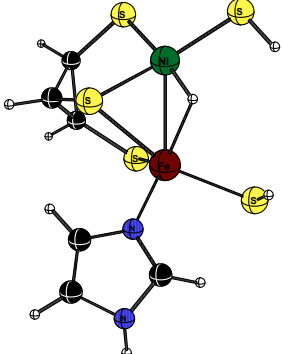
f_{Du}^{4-}		
BP86/LanI2D ζ	-875.4157766	
ZPE	0.14939	
Gibbs	0.09534	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2817.75431	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF		
f_{Qa}^{4-}		
BP86/LanI2D ζ	-875.4269466	
ZPE	0.14972	
Gibbs	0.09585	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2817.75984	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF		
fh_{Du}^-		
BP86/LanI2D ζ	-876.5305778	
ZPE	0.16124	
Gibbs	0.10670	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2818.74297	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2818.79979	
fh_{Qa}^-		
BP86/LanI2D ζ	-876.5689622	
ZPE	0.16237	
Gibbs	0.10585	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2818.82353	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2818.87100	
fh_{Sx}^-		
BP86/LanI2D ζ	-876.5733725	
ZPE	0.16211	
Gibbs	0.10621	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2818.82771	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2818.88285	

fh_{Sn}^{2-}		
BP86/LanI2D ζ	-876.4798174	
ZPE	0.16025	
Gibbs	0.10690	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2818.69396	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2818.89124	
fh_{Tr}^{2-}		
BP86/LanI2D ζ	-876.4944110	
ZPE	0.15942	
Gibbs	0.10235	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2818.72412	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2818.92051	
fh_{Qi}^{2-}		
BP86/LanI2D ζ	-876.5331853	
ZPE	0.15919	
Gibbs	0.10348	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2818.78599	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2818.97924	
fh_{Du}^{3-}		
BP86/LanI2D ζ	-876.3032999	
ZPE	0.15545	
Gibbs	0.09954	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ		
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF		
fh_{Qa}^{3-}		
BP86/LanI2D ζ	-876.3411571	
ZPE	0.15645	
Gibbs	0.09937	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2818.50660	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2818.93667	

$\text{fh}_{\text{Sx}}^{3-}$		
BP86/LanI2D ζ	-876.3193068	
ZPE	0.15552	
Gibbs	0.09800	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2818.58913	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2818.99978	
$\text{g}_{\text{Du}}^{2-}$		
BP86/LanI2D ζ	-687.3092756	
ZPE	0.14089	
Gibbs	0.09082	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2629.49954	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2629.70750	
$\text{g}_{\text{Qa}}^{2-}$		
BP86/LanI2D ζ	-687.3191558	
ZPE	0.14058	
Gibbs	0.09052	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2629.51045	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2629.72320	
$\text{g}_{\text{Sx}}^{2-}$		
BP86/LanI2D ζ	-687.3350946	
ZPE	0.13950	
Gibbs	0.08416	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2629.56851	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2629.77154	
$\text{g}_{\text{Sn}}^{3-}$		
BP86/LanI2D ζ	-687.0741632	
ZPE	0.13770	
Gibbs	0.08865	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2629.27173	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2629.66406	

g_{Tr}^{3-}		
BP86/LanI2D ζ	-687.1187095	
ZPE	0.13400	
Gibbs	0.07937	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2629.38059	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2629.74845	
g_{Qi}^{3-}		
BP86/LanI2D ζ	-687.1242243	
ZPE	0.13466	
Gibbs	0.08000	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2629.38463	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2629.72405	
g_{Du}^{4-}		
BP86/LanI2D ζ	-686.7780818	
ZPE	0.13551	
Gibbs	0.08402	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2629.12003	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2629.62224	
g_{Qa}^{4-}		
BP86/LanI2D ζ	-686.7895083	
ZPE	0.13913	
Gibbs	0.08891	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2629.11346	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2629.60764	
gh_{Du}^-		
BP86/LanI2D ζ	-687.9686477	
ZPE	0.15069	
Gibbs	0.10100	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2630.15746	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2630.21880	

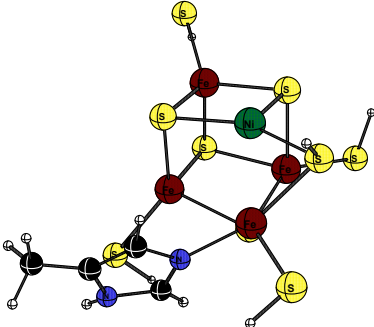
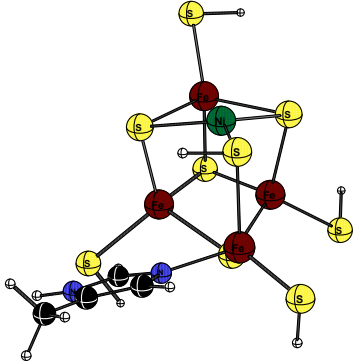
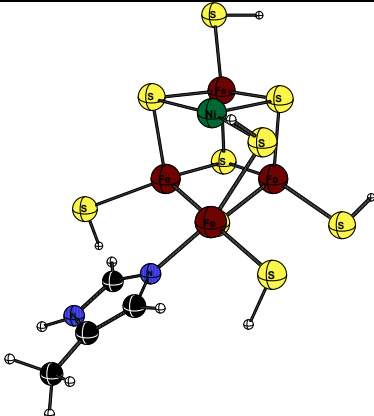
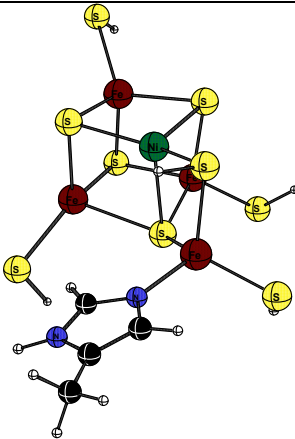
gh_{Qa}⁻		
BP86/LanI2Dζ	-687.9702825	
ZPE	0.15033	
Gibbs	0.10028	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ		
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ + SCRF		
gh_{Sx}⁻		
BP86/LanI2Dζ	-687.9933586	
ZPE	0.15007	
Gibbs	0.09903	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ	-2630.20155	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ + SCRF	-2630.25511	
gh_{Sn}²⁻		
BP86/LanI2Dζ	-687.8917262	
ZPE	0.14861	
Gibbs	0.10094	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ	-2630.07663	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ + SCRF	-2630.28375	
gh_{Tr}²⁻		
BP86/LanI2Dζ	-687.9049000	
ZPE	0.14795	
Gibbs	0.09809	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ	-2630.10380	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ + SCRF	-2630.30963	
gh_{Qi}²⁻		
BP86/LanI2Dζ	-687.9249667	
ZPE	0.14635	
Gibbs	0.09235	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ	-2630.14776	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2Dζ + SCRF	-2630.35608	

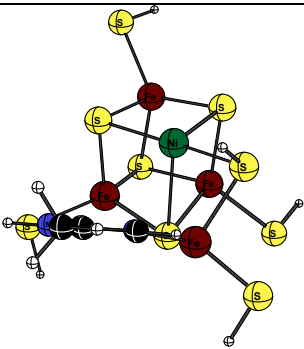
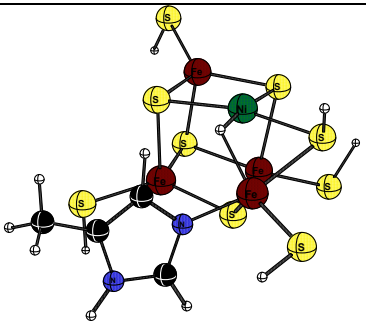
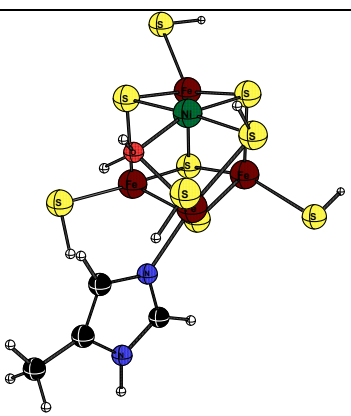
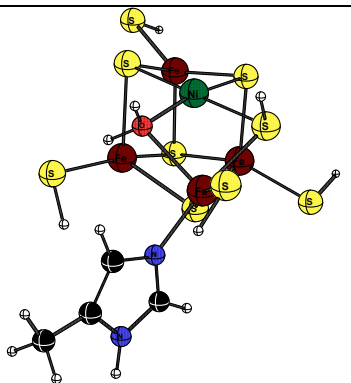
$\text{gh}_{\text{Du}}^{3-}$		
BP86/LanI2D ζ	-687.7132979	
ZPE	0.14308	
Gibbs	0.09171	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2629.92339	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2630.31082	
$\text{gh}_{\text{Qa}}^{3-}$		
BP86/LanI2D ζ	-687.7190507	
ZPE	0.14000	
Gibbs	0.08490	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2629.96946	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2630.33819	
$\text{gh}_{\text{Sx}}^{3-}$		
BP86/LanI2D ζ	-687.7086343	
ZPE	0.13904	
Gibbs	0.08384	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ	-2629.95706	
B3LYP/SDD//BP86 /LanI2D ζ + SCRF	-2630.33056	

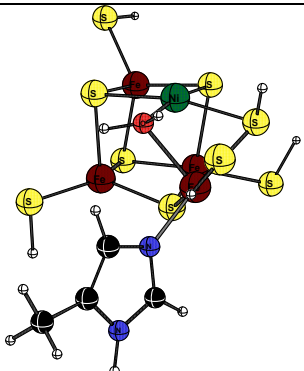
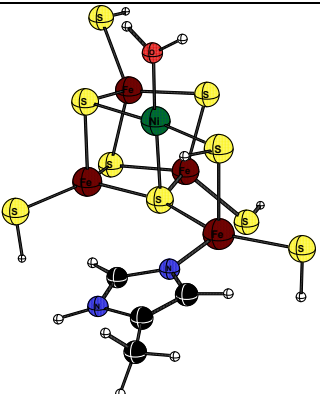
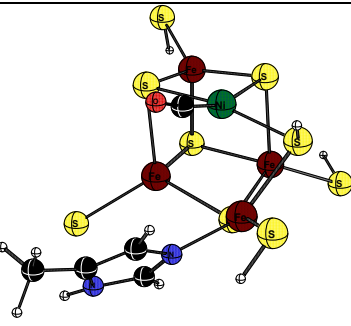
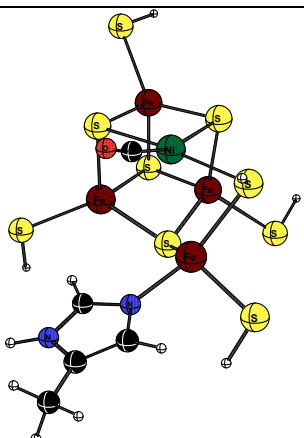
Fe-Ni-CODH

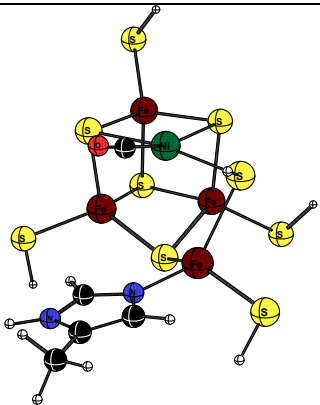
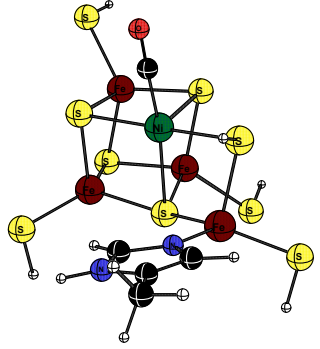
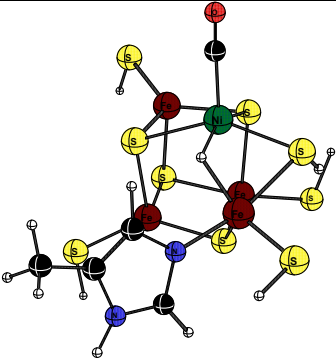
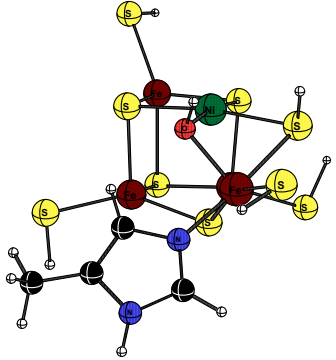
Polynukleares Modell

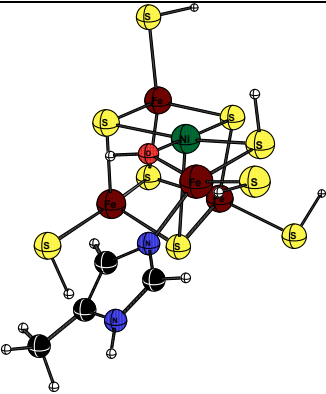
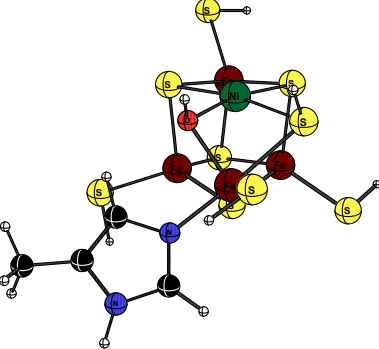
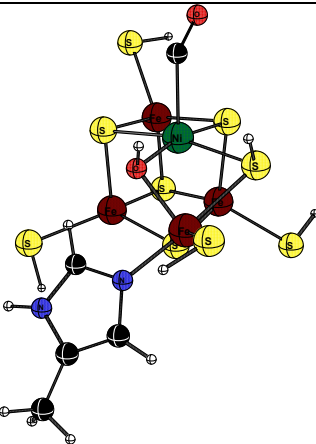
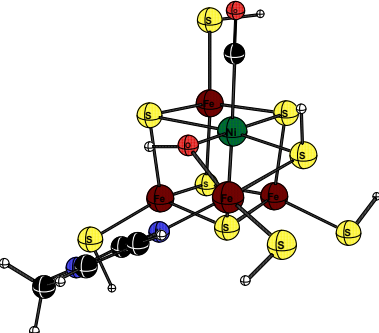
Berechnete absolute Energien in a.u.^a

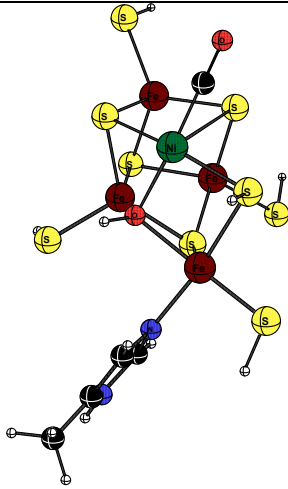
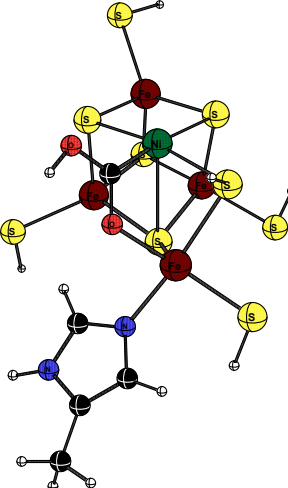
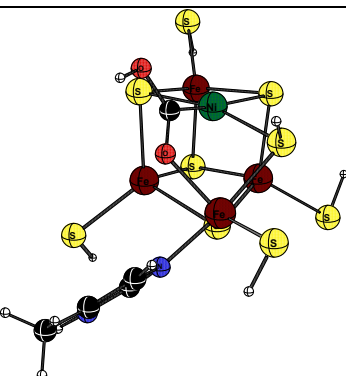
$A_X^{3-} = G_X^{3-}$		
B3LYP/LanI2Dζ	-1022.8682478	
ZPE	0.15574	
Gibbs	0.084975	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2Dζ	-4519.1673976	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2Dζ + SCRF	-4519.5465261	
$A_X^{2-} = G_X^{2-}$		
B3LYP/LanI2Dζ	-1023.2890176	
ZPE	0.154279	
Gibbs	0.079585	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2Dζ	-4519.4526401	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2Dζ + SCRF	-4519.6369293	
$A_X^- = G_X^-$		
B3LYP/LanI2Dζ	-1023.0023173	
ZPE	0.160491	
Gibbs	0.094133	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2Dζ	-4519.3104141	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2Dζ + SCRF	-4519.3852521	
A_X		
B3LYP/LanI2Dζ	-1023.1295987	
ZPE	0.156388	
Gibbs	0.08291	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2Dζ	-4519.2444996	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2Dζ + SCRF	-4519.2124048	

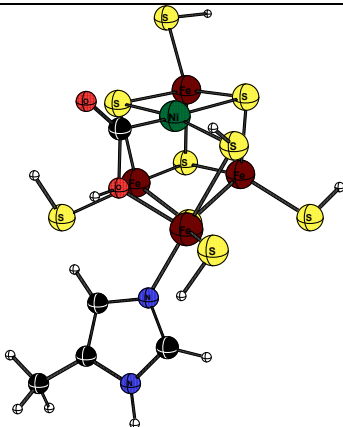
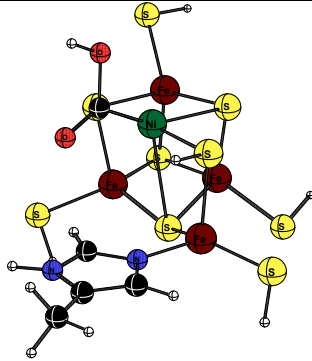
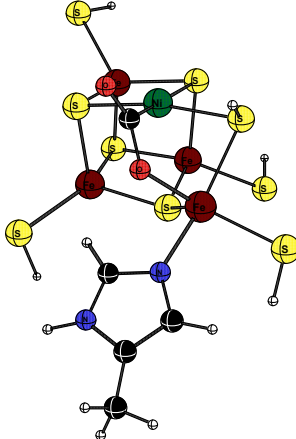
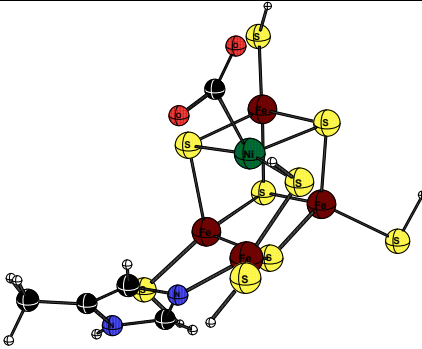
A_X^+		
B3LYP/LanI2D ζ	-1022.6495569	
ZPE	0.162844	
Gibbs	0.097669	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-4518.9616843	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-4519.0496798	
$A_H = G_H$		
B3LYP/LanI2D ζ	-1023.4890598	
ZPE	0.170735	
Gibbs	0.106793	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-4519.8073305	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-4519.8462251	
B_X^-		
B3LYP/LanI2D ζ	-1099.4732315	
ZPE	0.187017	
Gibbs	0.121497	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-4595.7867908	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-4595.8758586	
B_X		
B3LYP/LanI2D ζ	-1099.4736286	
ZPE	0.184728	
Gibbs	0.114945	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-4595.7299426	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-4595.7291102	

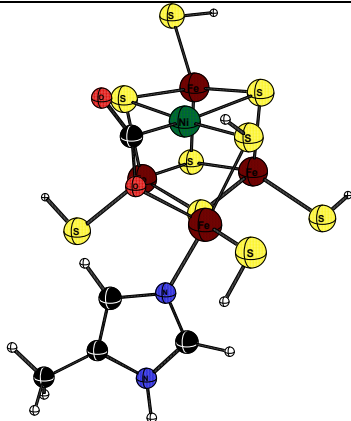
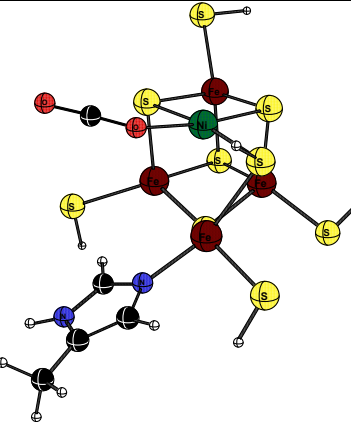
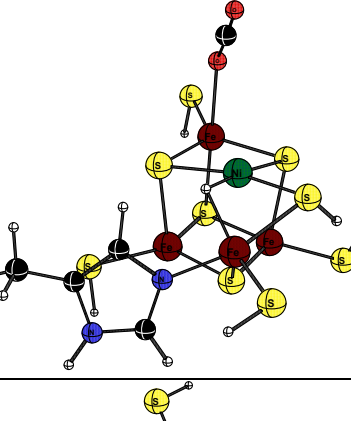
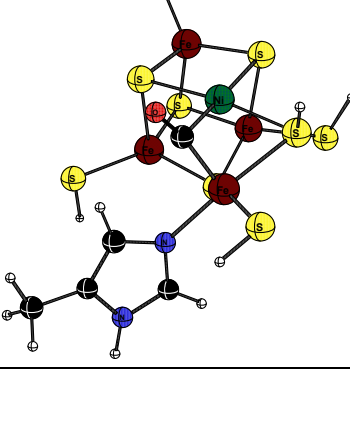
B_x^+		
B3LYP/LanI2D ζ	-1099.1143781	
ZPE	0.189025	
Gibbs	0.124128	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-4595.4406463	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-4595.5321354	
Ba_x^+		
B3LYP/LanI2D ζ	-1099.1099452	
ZPE	0.188245	
Gibbs	0.118222	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-4595.4391149	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-4595.5281089	
$B2_x^{2-}$		
B3LYP/LanI2D ζ	-1136.5247383	
ZPE	0.164574	
Gibbs	0.090113	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-4632.7679652	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-4632.9515762	
$B2_x^-$		
B3LYP/LanI2D ζ	-1136.3318444	
ZPE	0.168542	
Gibbs	0.098629	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-4632.6870981	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-4632.7585971	

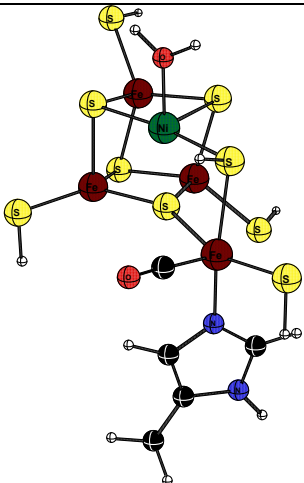
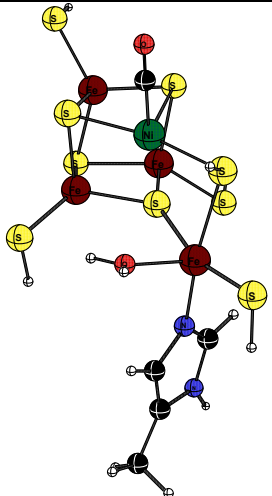
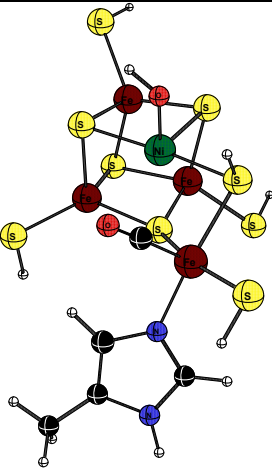
B_{2x}		
B3LYP/LanI2Dζ	-1136.3531736	
ZPE	0.165794	
Gibbs	0.090464	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2Dζ	-4632.6293024	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2Dζ + SCRF	-4632.6612476	
B_{2x}⁺		
B3LYP/LanI2Dζ	-1135.9744400	
ZPE	0.170843	
Gibbs	0.100842	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2Dζ	-4632.3413794	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2Dζ + SCRF	-4632.4197190	
B_{2H}		
B3LYP/LanI2Dζ	-1136.7789475	
ZPE	0.176746	
Gibbs	0.108453	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2Dζ	-4633.1429886	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2Dζ + SCRF	-4633.1786617	
C_x²⁻		
B3LYP/LanI2Dζ	-1098.869898	
ZPE	0.173167	
Gibbs	0.105208	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2Dζ	-4595.1864969	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2Dζ + SCRF	-4595.3850540	

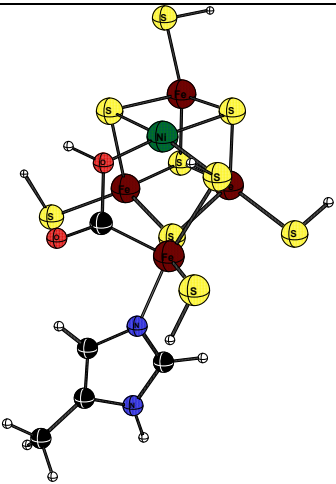
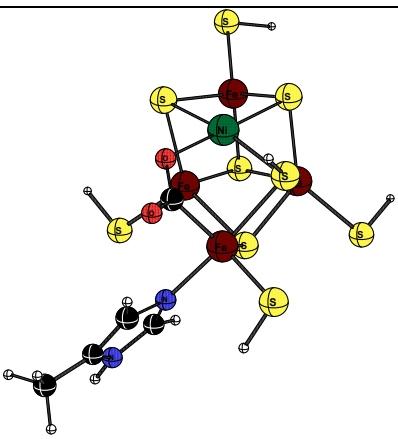
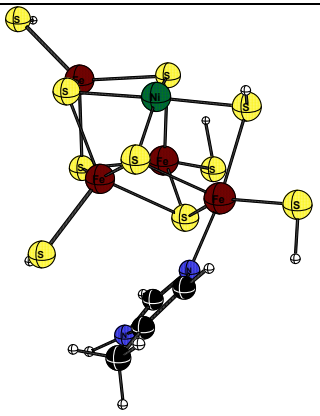
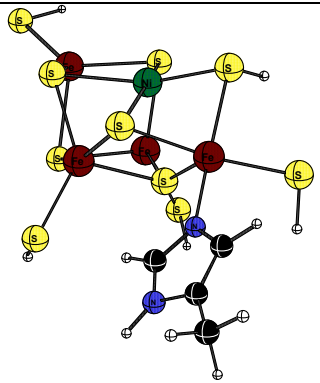
C_x^-		
B3LYP/LanI2Dζ	-1098.9626030	
ZPE	0.172826	
Gibbs	0.100342	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2Dζ	-4595.3129025	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2Dζ + SCRF	-4595.4078349	
C_x		
B3LYP/LanI2Dζ	-1098.7452931	
ZPE	0.176847	
Gibbs	0.111224	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2Dζ	-4595.0730633	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2Dζ + SCRF	-4595.1139574	
D_x^{2-}		
B3LYP/LanI2Dζ	-1212.1661230	
ZPE	0.179617	
Gibbs	0.10764	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2Dζ	-4708.5295291	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2Dζ + SCRF	-4708.7109770	
D_x^-		
B3LYP/LanI2Dζ	-1212.2524051	
ZPE	0.179781	
Gibbs	0.103658	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2Dζ	-4708.5777026	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2Dζ + SCRF	-4708.6684052	

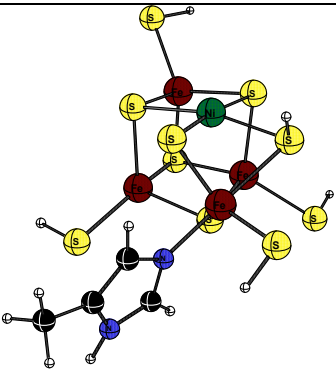
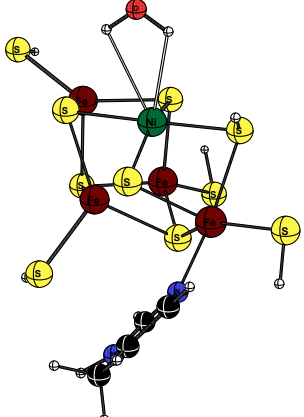
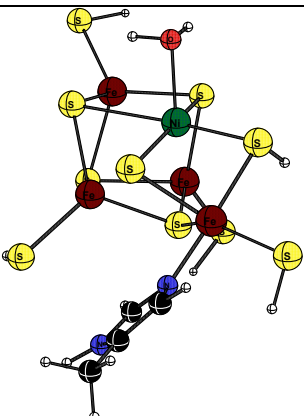
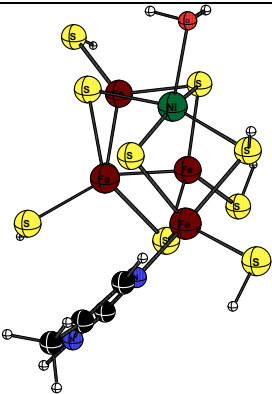
D_x		
B3LYP/LanI2D ζ	-1212.0681899	
ZPE	0.185689	
Gibbs	0.116816	
B3LYP/SDD//B3LYP/ LanI2D ζ	-4708.4392216	
B3LYP/SDD//B3LYP/ LanI2D ζ + SCRF	-4708.4730859	
E_x^{2-}		
B3LYP/LanI2D ζ	-1212.1735821	
ZPE	0.18294	
Gibbs	0.113536	
B3LYP/SDD//B3LYP/ LanI2D ζ	-4708.5408493	
B3LYP/SDD//B3LYP/ LanI2D ζ + SCRF	-4708.7384076	
E_x^-		
B3LYP/LanI2D ζ	-1212.3839663	
ZPE	0.180677	
Gibbs	0.105973	
B3LYP/SDD//B3LYP/ LanI2D ζ	-4708.5960752	
B3LYP/SDD//B3LYP/ LanI2D ζ + SCRF	-4708.6729294	

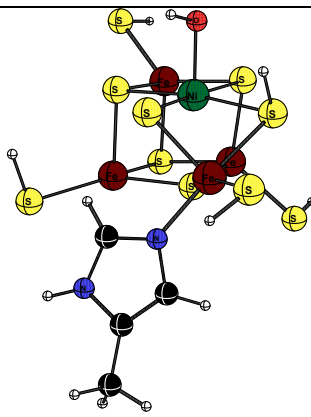
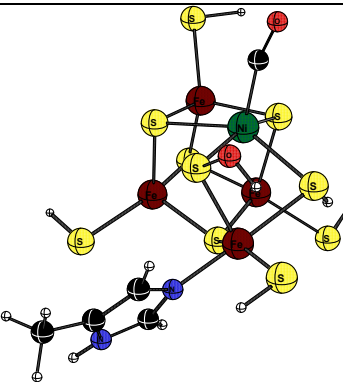
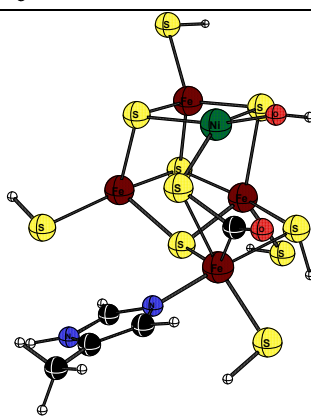
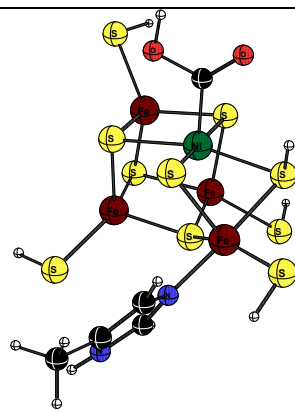
Ea_x		
B3LYP/LanI2D ζ	-1212.0473877	
ZPE	0.185915	
Gibbs	0.118197	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-4708.4223783	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-4708.4658614	
Eb_x		
B3LYP/LanI2D ζ	-1212.0319918	
ZPE	0.18509	
Gibbs	0.114507	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-4708.4155409	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-4708.4563188	
F_x^{3-}		
B3LYP/LanI2D ζ	-1211.4620672	
ZPE	0.169414	
Gibbs	0.098612	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-4707.8248405	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-4708.2086779	
F_x^{2-}		
B3LYP/LanI2D ζ	-1211.7824047	
ZPE	0.166687	
Gibbs	0.088294	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-4708.0193319	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-4708.1693497	

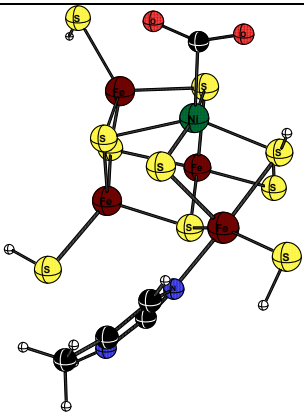
Fa_x^-		
B3LYP/LanI2D ζ	-1211.5611596	
ZPE	0.172762	
Gibbs	0.102238	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-4707.9371970	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-4708.0108638	
Fb_x^-		
B3LYP/LanI2D ζ	-1211.5516863	
ZPE	0.172403	
Gibbs	0.098940	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-4707.9308001	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-4708.0139820	
F_H		
B3LYP/LanI2D ζ	-1212.0402871	
ZPE	0.183204	
Gibbs	0.112526	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-4708.4350329	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-4708.4727405	
H_x^+		
B3LYP/LanI2D ζ	-1135.987141	
ZPE	0.171938	
Gibbs	0.104657	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-4632.3518992	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-4632.4330454	

I_x^+		
B3LYP/LanI2D ζ	-1212.4493146	
ZPE	0.197236	
Gibbs	0.126169	
B3LYP/SDD//B3LYP/ LanI2D ζ	-4708.8242546	
B3LYP/SDD//B3LYP/ LanI2D ζ + SCRF	-4708.9091339	
J_x^+		
B3LYP/LanI2D ζ	-1212.4287438	
ZPE	0.196495	
Gibbs	0.124616	
B3LYP/SDD//B3LYP/ LanI2D ζ	-4708.8063911	
B3LYP/SDD//B3LYP/ LanI2D ζ + SCRF	-4708.8904121	
K_x		
B3LYP/LanI2D ζ	-1212.0412584	
ZPE	0.183908	
Gibbs	0.11243	
B3LYP/SDD//B3LYP/ LanI2D ζ	-4708.4169133	
B3LYP/SDD//B3LYP/ LanI2D ζ + SCRF	-4708.4603268	

L_x		
B3LYP/LanI2D ζ	-1212.0434300	
ZPE	0.185684	
Gibbs	0.118367	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-4708.4137823	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-4708.4555038	
M_x^-		
B3LYP/LanI2D ζ	-1211.5546361	
ZPE	0.173330	
Gibbs	0.104688	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-4707.9321306	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-4708.0027169	
$A_s^{3-} = G_s^{3-}$		
B3LYP/LanI2D ζ	-1033.055153	
ZPE	0.158904	
Gibbs	0.089173	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-4917.426827	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-4917.802446	
A_s^{2-}		
B3LYP/LanI2D ζ	-1033.275788	
ZPE	0.157416	
Gibbs	0.085445	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-4917.5856007	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-4917.7726353	

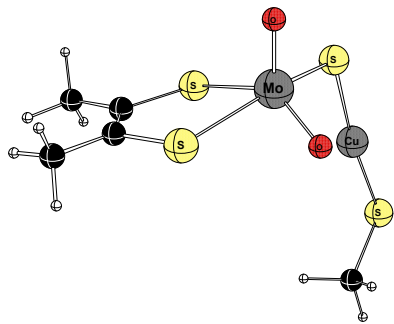
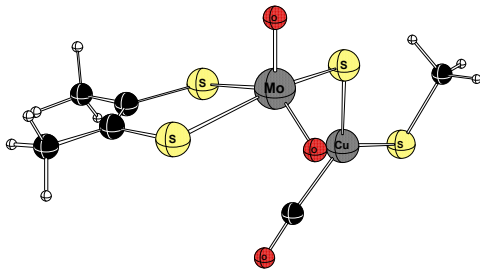
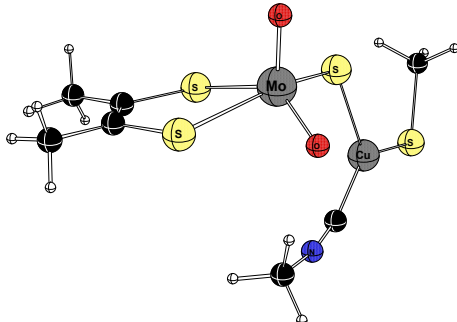
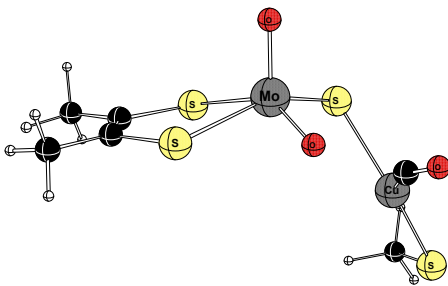
A_S⁻		
B3LYP/LanI2Dζ	-1033.155045	
ZPE	0.163459	
Gibbs	0.097134	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2Dζ	-4917.536618	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2Dζ + SCRF	-4917.607416	
B_S³⁻		
B3LYP/LanI2Dζ	-1109.498616	
ZPE	0.182628	
Gibbs	0.108164	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2Dζ	-4993.886552	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2Dζ + SCRF	-4994.2613127	
B_S²⁻		
B3LYP/LanI2Dζ	-1109.784484	
ZPE	0.182176	
Gibbs	0.105711	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2Dζ	-4994.052411	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2Dζ + SCRF	-4994.2384144	
B_S⁻		
B3LYP/LanI2Dζ	-1109.603356	
ZPE	0.187474	
Gibbs	0.118454	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2Dζ	-4993.999082	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2Dζ + SCRF	-4994.075367	

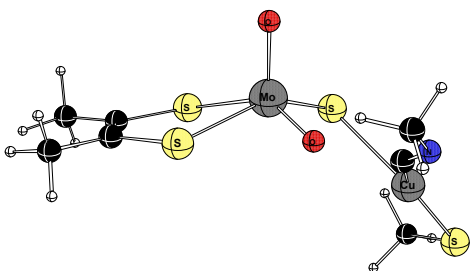
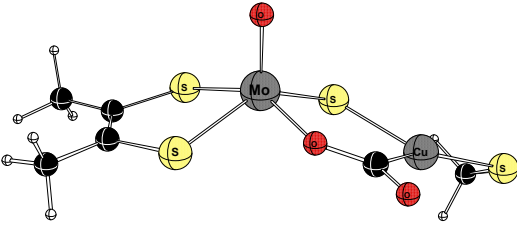
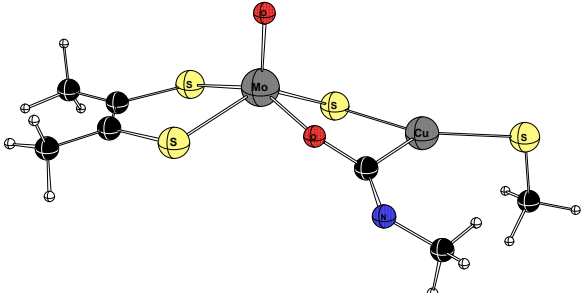
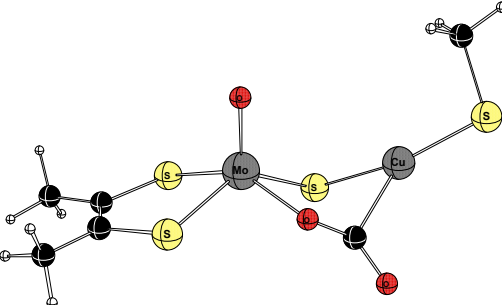
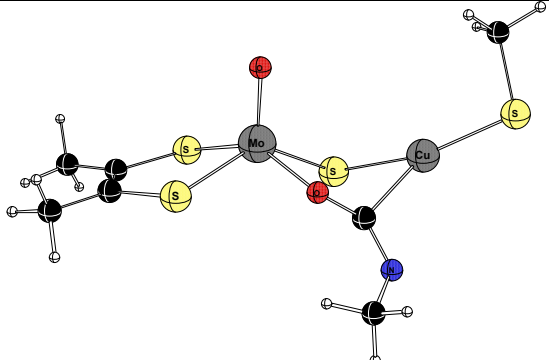
Cs^{2-}		
B3LYP/LanI2Dζ	-1108.951688	
ZPE	0.173935	
Gibbs	0.102875	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2Dζ	-4993.344198	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2Dζ + SCRF	-4993.538290	
DaS^{2-}		
B3LYP/LanI2Dζ	-1222.279501	
ZPE	0.181692	
Gibbs	0.107017	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2Dζ	-5106.711224	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2Dζ + SCRF	-5106.896344	
DbS^{2-}		
B3LYP/LanI2Dζ	-1222.280620	
ZPE	0.182669	
Gibbs	0.111383	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2Dζ	-5106.713031	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2Dζ + SCRF	-5106.909717	
Es^{2-}		
B3LYP/LanI2Dζ	-1222.265401	
ZPE	0.183498	
Gibbs	0.110623	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2Dζ	-5106.709118	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2Dζ + SCRF	-5106.904521	

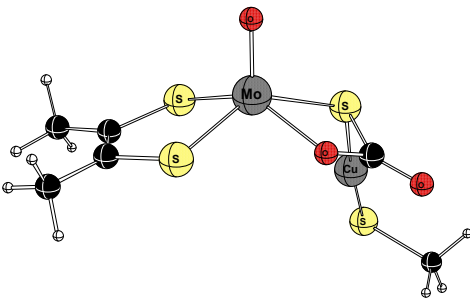
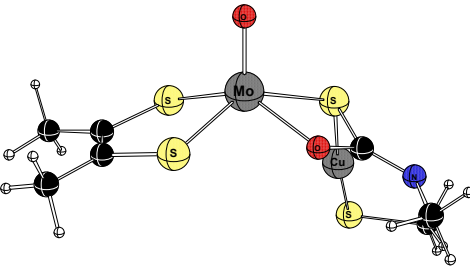
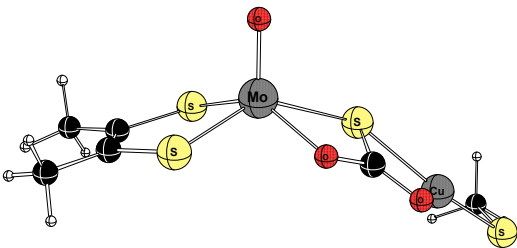
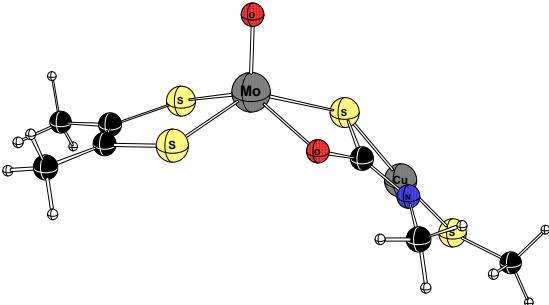
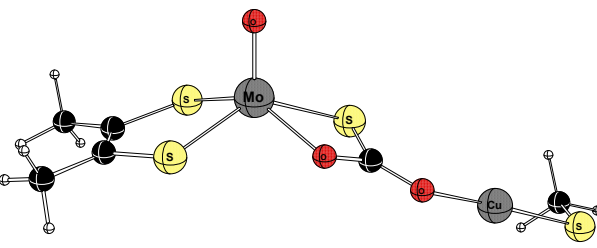
F_s^{3-}		
B3LYP/LanI2D ζ	-1221.581766	
ZPE	0.169798	
Gibbs	0.095059	
B3LYP/SDD//B3LYP/ LanI2D ζ	-5106.022997	
B3LYP/SDD//B3LYP/ LanI2D ζ + SCRF	-5106.395195	

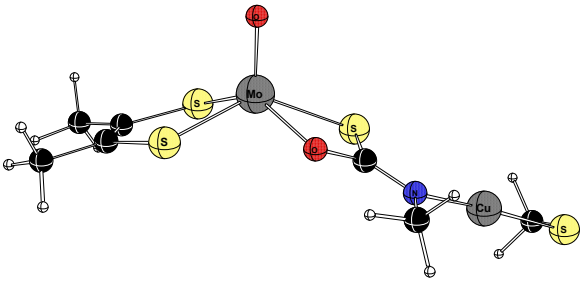
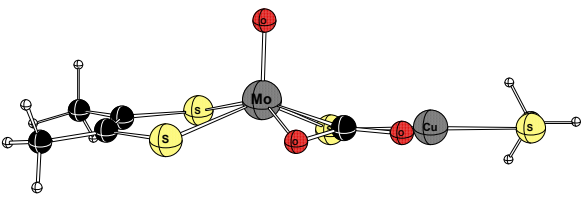
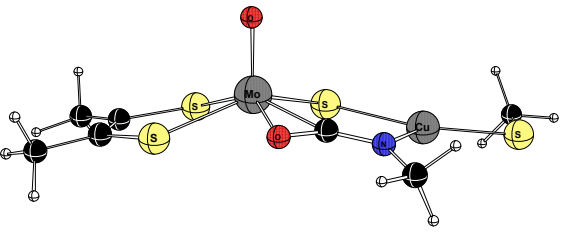
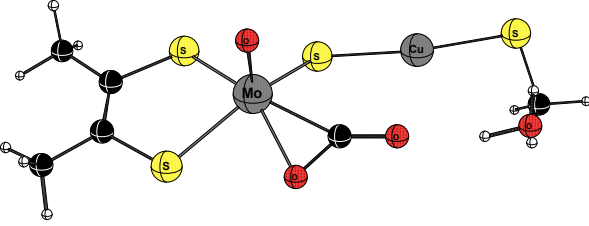
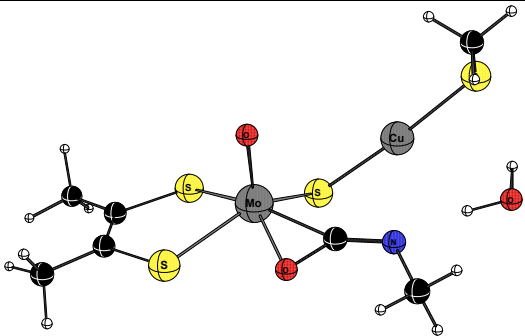
Mo-Cu-CODH

Berechnete absolute Energien in a.u.^{a)}

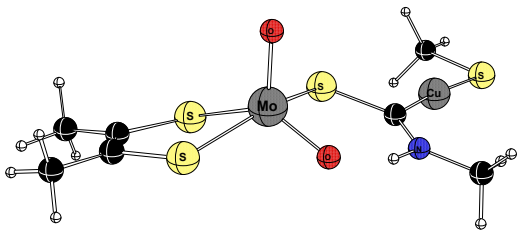
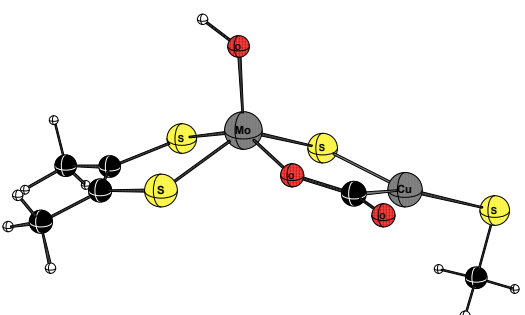
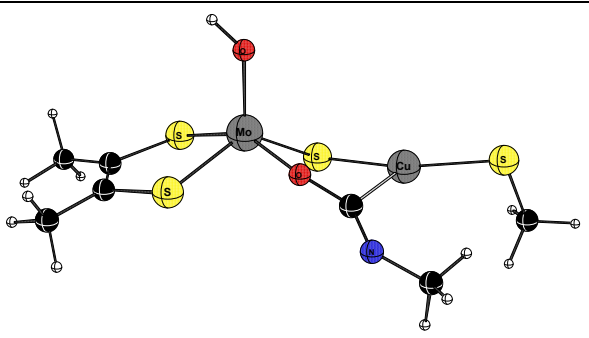
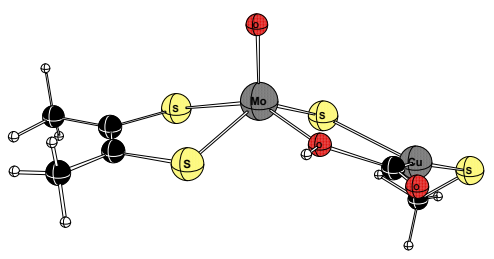
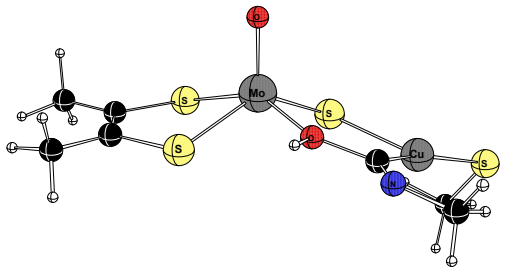
1		
B3LYP/LanI2Dζ	-650.80685	
ZPE	0.13730	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2Dζ	-2205.07254	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2Dζ + SCRF	-2205.26678	
2O		
B3LYP/LanI2Dζ	-764.10504	
ZPE	0.14373	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2Dζ	-2318.41637	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2Dζ + SCRF	-2318.60832	
2N		
B3LYP/LanI2Dζ	-783.51691	
ZPE	0.18446	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2Dζ	-2337.81647	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2Dζ + SCRF	-2338.01087	
TS2_3O		
B3LYP/LanI2Dζ	-764.10322	
ZPE	0.14351	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2Dζ	-2318.41073	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2Dζ + SCRF	-2318.60074	

2N_TS_3N		
B3LYP/LanI2D ζ	-783.49907	
ZPE	0.18358	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-2337.79928	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-2337.99344	
3O		
B3LYP/LanI2D ζ	-764.12242	
ZPE	0.14568	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-2318.42922	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-2318.61717	
3N		
B3LYP/LanI2D ζ	-783.51854	
ZPE	0.18548	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-2337.82008	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-2338.01659	
TS3_4O		
B3LYP/LanI2D ζ	-764.11932	
ZPE	0.14540	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-2318.42730	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-2318.61550	
TS3_4N		
B3LYP/LanI2D ζ	-783.51010	
ZPE	0.18487	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-2337.80842	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-2338.00993	

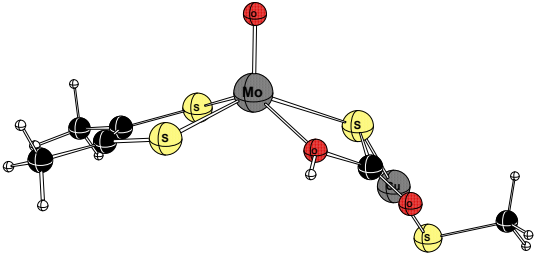
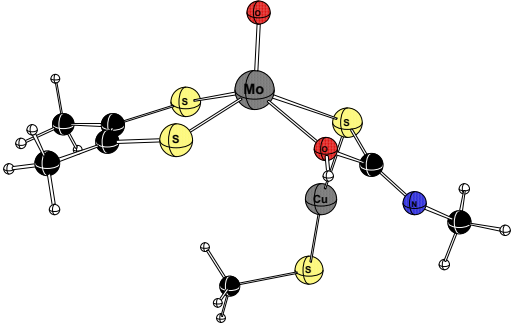
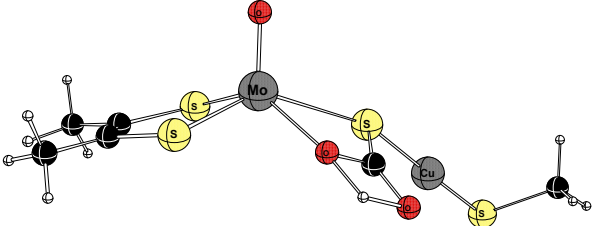
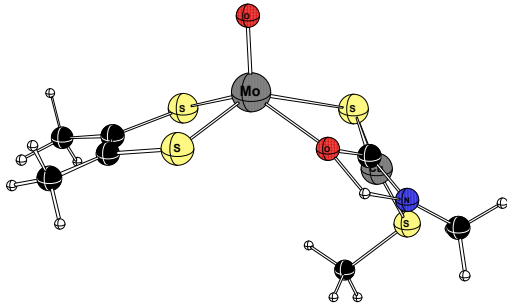
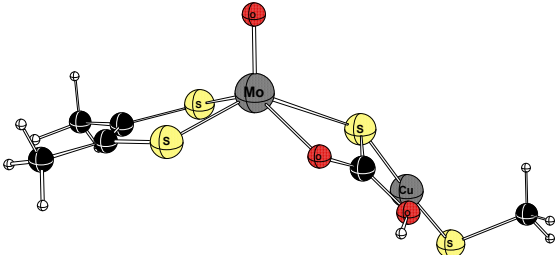
4O		
B3LYP/LanI2D ζ	-764.14424	
ZPE	0.14672	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-2318.45179	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-2318.63888	
4N		
B3LYP/LanI2D ζ	-783.53923	
ZPE	0.18613	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-2337.84934	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-2338.03651	
TS4_5O		
B3LYP/LanI2D ζ	-764.13625	
ZPE	0.14626	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-2318.44050	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-2318.62594	
TS4_5N		
B3LYP/LanI2D ζ	-783.53714	
ZPE	0.18580	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-2337.84439	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-2338.02938	
5O		
B3LYP/LanI2D ζ	-764.15289	
ZPE	0.14731	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-2318.45542	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-2318.63919	

5N		
B3LYP/LanI2D ζ	-783.56623	
ZPE	0.18751	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-2337.87033	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-2338.05542	
6O		
B3LYP/LanI2D ζ	-764.09744	
ZPE	0.14576	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-2318.41502	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-2318.60677	
6N		
B3LYP/LanI2D ζ	-783.50182	
ZPE	0.18571	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-2337.81555	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-2338.01095	
6Ob		
B3LYP/LanI2D ζ	-840.54572	
ZPE	0.17159	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-2394.87916	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-2395.06289	
6Nb		
B3LYP/LanI2D ζ	-859.94281	
ZPE	0.21113	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-2414.27641	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-2414.46313	

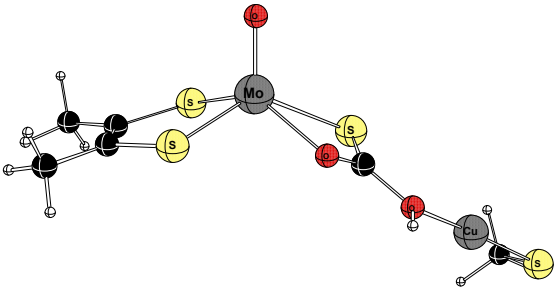
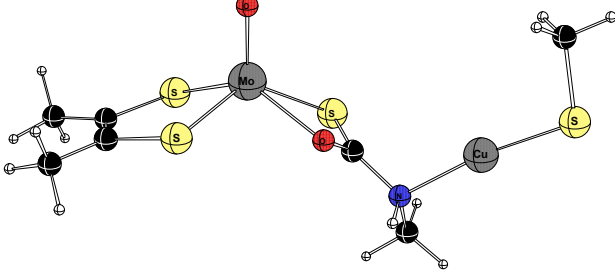
7		
B3LYP/LanI2D ζ	-651.99234	
ZPE	0.15848	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-2206.24993	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-2206.45029	
8		
B3LYP/LanI2D ζ	-651.43424	
ZPE	0.14891	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-2205.69960	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-2205.76172	
9O		
B3LYP/LanI2D ζ	-764.73603	
ZPE	0.15628	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-2319.04744	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-2319.10373	
9N		
B3LYP/LanI2D ζ	-784.14573	
ZPE	0.19597	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-2338.44709	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-2338.51481	
10O		
B3LYP/LanI2D ζ	-764.71625	
ZPE	0.15667	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-2319.01766	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-2319.07198	

10N		
B3LYP/LanI2D ζ	-784.16135	
ZPE	0.19951	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-2338.46268	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-2338.52093	
11O		
B3LYP/LanI2D ζ	-764.72097	
ZPE	0.15650	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-2319.02814	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-2319.09258	
11N		
B3LYP/LanI2D ζ	-764.72648	
ZPE	0.15728	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-2319.03286	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-2319.09372	
12O		
B3LYP/LanI2D ζ	-764.72648	
ZPE	0.15728	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-2319.03286	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-2319.09372	
12N		
B3LYP/LanI2D ζ	-784.12984	
ZPE	0.19865	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-2338.42664	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-2338.49937	

13O		
B3LYP/LanI2D ζ	-764.72093	
ZPE	0.15905	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-2319.03297	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-2319.09830	
13N		
B3LYP/LanI2D ζ	-784.16668	
ZPE	0.20039	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-2338.46625	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-2338.53960	
14O		
B3LYP/LanI2D ζ	-764.743381	
ZPE	0.157849	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-2319.04845	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-2319.10451	
14N		
B3LYP/LanI2D ζ	-784.1446178	
ZPE	0.14229	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-2338.45072	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-2338.51623	

150		
B3LYP/LanI2D ζ	-764.74165	
ZPE	0.15912	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-2319.03570	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-2319.10354	
15N		
B3LYP/LanI2D ζ	-784.14857	
ZPE	0.19965	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-2338.44950	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-2338.51671	
TS15_16O		
B3LYP/LanI2D ζ	-764.67108	
ZPE	0.15452	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-2318.97536	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF		
TS15_16N		
B3LYP/LanI2D ζ	-784.10187	
ZPE	0.19513	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-2338.40246	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF		
160		
B3LYP/LanI2D ζ	-764.72595	
ZPE	0.15925	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-2319.02342	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-2319.10541	

16N		
B3LYP/LanI2D ζ	-784.17565	
ZPE	0.20099	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-2338.47849	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-2338.54928	
17O		
B3LYP/LanI2D ζ	-764.75253	
ZPE	0.10153	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-2319.05340	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-2319.11565	
17N		
B3LYP/LanI2D ζ	-784.17179	
ZPE	0.14027	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-2338.47324	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-2338.53617	
18O		
B3LYP/LanI2D ζ	-764.73599	
ZPE	0.15966	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-2319.03608	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-2319.10187	
18N		
B3LYP/LanI2D ζ	-784.15196	
ZPE	0.19972	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-2338.44930	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-2338.51733	

19O		
B3LYP/LanI2D ζ	-764.72873	
ZPE	0.15957	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-2319.03600	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-2319.09320	
19N		
B3LYP/LanI2D ζ	-784.16390	
ZPE	0.20163	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ	-2338.46734	
B3LYP/SDD//B3LYP/LanI2D ζ + SCRF	-2338.53661	

Dank

Herrn Professor Dr. Roland Krämer danke ich für seine Förderung und die Möglichkeit, diese Arbeit im offenen Diskussionsforum seines Arbeitskreises durchführen zu können.

Herrn Dr. Matthias Hofmann danke ich ganz herzlich für die Themenstellung, seine finanzielle Unterstützung und die vielen hilfreichen Diskussionen.

Meinem Büro-Kollegen Farooq Kiani danke ich für die kollegiale Unterstützung.

Dem gesamten Arbeitskreis Krämer danke ich für die gute Zusammenarbeit, besonders erwähnen möchte ich *Nora Graf, Radek Kierat, Jasmin Barth, Iris Boll, Elmar Jentzsch, Zuhal Kaya, Birgit Thaler* und *Annemarie Schwarz*.

Meinen Eltern danke ich für die stetige Unterstützung und nachhaltige Hilfestellung auf allen Ebenen.

Mein besonderer Dank gilt Julia Ebertz für ihre bedingungslose Unterstützung und liebevolle Zuwendung.

Erklärungen gemäß § 8 (3) b) und c) der Promotionsordnung

a) Ich erkläre hiermit, dass ich die vorgelegte Dissertation selbst verfasst und mich dabei keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.

b) Ich erkläre hiermit, dass ich an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt bzw. die Dissertation in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet oder einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt habe.

Heidelberg, den 04.09.2007

.....

(Tobias Graf)